Matériaux d'insertion et/ou de conversion comme nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour batteries Lithium-ion.

Claire Villevieille

▶ **To cite this version:**

Claire Villevieille. Matériaux d'insertion et/ou de conversion comme nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour batteries Lithium-ion.. Chimie. Université Montpellier 2 Sciences et Techniques du Languedoc, 2009. Français. NNT : . tel-02426320

HAL Id: tel-02426320
https://theses.hal.science/tel-02426320

Submitted on 2 Jan 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : CHIMIE DES MATERIAUX

Ecole Doctorale : SCIENCES CHIMIQUES

présentée et soutenue publiquement

par

Claire VILLEVIEILLE

Le 12 Octobre 2009

Matériaux d'insertion et/ou de conversion comme nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour batteries Lithium-ion.

JURY

M. D. Lemordant	Professeur, Université François Rabelais	Rapporteur
M. E. Baudrin	Chargé de recherche, Université de Picardie-Jules Verne	Rapporteur
M. J.-C. Jumas	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Examinateur
M. R. Bouchet	Maitre de conférence, Université de Provence	Examinateur
Mme. C. Tessier	Ingénieur R&D SAFT, Bordeaux	Examinatrice
M. J. Scoyer	Ingénieur R&D UMICORE, Olen	Examinateur
M. M. Boinet	Ingénieur d'applications, EPA	Invité
Mme. L. Monconduit	Chargé de recherche, Université Montpellier II	Directrice de thèse

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : CHIMIE DES MATERIAUX

Ecole Doctorale : SCIENCES CHIMIQUES

présentée et soutenue publiquement

par

Claire VILLEVIEILLE

Le 12 Octobre 2009

Matériaux d'insertion et/ou de conversion comme nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour batteries Lithium-ion.

JURY

M. D. Lemordant	Professeur, Université François Rabelais	Rapporteur
M. E. Baudrin	Chargé de recherche, Université de Picardie-Jules Verne	Rapporteur
M. J.-C. Jumas	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Examinateur
M. R. Bouchet	Maitre de conférence, Université de Provence	Examinateur
Mme. C. Tessier	Ingénieur R&D SAFT, Bordeaux	Examinatrice
M. J. Scoyer	Ingénieur R&D UMICORE, Olen	Examinateur
M. M. Boinet	Ingénieur d'applications, EPA	Invité
Mme. L. Monconduit	Chargé de recherche, Université Montpellier II	Directrice de thèse

REMERCIEMENTS

© Reproduction partielle ou totale interdite.

Je remercie vivement Achdé qui malgré un emploi du temps extrêmement chargé n'a pas hésité à délaisser son cowboy fétiche Lucky Luke pour me faire l'insigne honneur de me personnaliser en Ma Dalton au sein de mon laboratoire de chimie….Merci Achdé pour cette superbe dédicace qui m'a beaucoup touchée.

Voici le moment le plus difficile de cette rédaction, car il est empreint d'émotions et que souvent les mots manquent aux émotions. (Clairette!!)

Ce travail a été effectué au laboratoire AIME (Agrégats, Interfaces, Matériaux pour l'Energie) de l'Université Montpellier II, dirigé par Monsieur le professeur Jacques Rozière. Je le remercie pour l'accueil au sein de son unité pendant ces trois années de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs Daniel Lemordant, et Emmanuel Baudrin, pour la lourde tâche qu'ils ont accomplie en lisant ce travail plus que volumineux...

Mes remerciements s'adressent également à Madame Cécile Tessier, ingénieur R&D SAFT (Bordeaux) pour sa disponibilité, son enthousiasme et toutes nos réunions de travail fructueuses. Au même titre je la remercie d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse. Je n'oublie pas non plus Monsieur Florent Fisher (Ingénieur SAFT) qui a du prendre le train en marche de cette thèse et qui s'est adapté sans la moindre difficulté au sujet.

Parce que le hasard fait que nous avons partagé pendant un an le même bureau, je remercie Mademoiselle Michèle Van Thournout (ex-thésarde équipe AIME et maintenant Ingénieur R&D, UMICORE) pour sa disponibilité, pour ses nombreux mails d'encouragements, et pour son "amour" pour le sujet traitant des titanates qui fut, il n'y a pas si longtemps, son "bébé". Je remercie également Monsieur Stéphane Levasseur (Ingénieur R&D, UMICORE) pour son approche très scientifique du sujet et pour avoir toujours été de bon conseil.

Je remercie respectivement mes chefs d'équipe Monsieur Jean-Claude Jumas et Madame Josette Olivier-Fourcade pour leur soutien au quotidien, pour leur dynamisme à mener cette équipe, et leur approche humaine qui fait que cette équipe s'apparente plus à une famille qu'à un simple lieu de travail.

Que dire de Madame Laure Monconduit… (je pense que tu ne vas pas "digérer" le madame en le lisant ;-)). Je ne saurais témoigner toute la reconnaissance que je te dois. A la fois chef et "môm on", tu étais d'un enthousiasme et d'une énergie pour la recherche hors norme comme si un simple miroir me renvoyait mon reflet….Je ne te remercierai jamais assez de m'avoir laissé une telle liberté dans mes travaux de thèse tout en étant en permanence à mes cotés, pour tous ces débriefings devant la machine à café où très souvent les discussions digressaient et ne portaient plus du tout sur la thèse au final !! (En passant je te remercie d'avoir supporté cet immense vice qui est le mien de ne jamais boire de café, toi qui en bois 3L par jour…). Pour conclure un merci ne suffirait pas pour témoigner de ton approche humaine et de ton épaulement qui ont fait de ces trois années de thèse un PUR moment de bonheur qui, hélas, comme le veut la règle doit stopper… MERCI Chef… la fin sera la plus dure….

Dans la logique des choses j'aimerais sincèrement remercier la colloc' de ma chef, à savoir Dame Françoise, tout d'abord pour avoir oublié que je fus son élève (plus que dissipée….) en DEUG; même si ce fut dans des temps lointains (merci car sinon Laure ne m'aurait jamais prise en thèse!!!). Je te remercie également pour le temps que tu as consacré à ce travail de thèse pour le traitement des données in-situ, dans cette éternelle bonne humeur et jeux de mots qui te caractérisent si bien.

Place à Monsieur Bernard Fraisse, ou encore 'Nard Fraisse ou le gars Fraisse. J'ai apprécié qu'il soit pendant quelques mois mon directeur de travaux manuels pour la réfection de quelques unes de nos salles de manips. Nos délires pendant nos séances de bricolage en imitant l'accent russe ou encore nos stupides jeux de mots ont été une bouffée d'air dans "l'enfer des manips". Ton adaptabilité à ce sujet de thèse bien que tu l'aies pris en cours de route, et ta faculté à fabriquer toutes les choses possibles qui sortaient de ma tête ou de celle de Laure, ont rendu ces trois années d'une facilité déconcertante. Au même titre que Laure, merci de ne pas

m'avoir drogué au café ni à d'autres substances illicites autre que le chocolat, dont nous seuls pouvons manger des quantités astronomiques!!

Au tour de Monsieur Laurent Bernaud alias Lolo, le Lolo national expert en foot, en jeux de mots, et mimiques en tout genre !! Merci de m'avoir fait cotoyer autant de stars dans un même couloir en customisant toutes les portes avec des noms de célébrités tels que Jack Nicholson, Florence Foresti et bien d'autres encore !! Merci aussi de m'avoir prouvé que, dans certaines circonstances, Bernard Fraisse pouvait ressembler à Thierry Lhermitte dans le Père Noël est une ordure…

Je remercie vivement Monsieur Laurent Aldon dont la faculté à créer toutes sortes de programmes pour nous faciliter la lourde tache des traitements de données a été très précieuse. Merci aussi pour toutes ces discussions passionnantes autour de tous les astres qui nous entourent. Je n'oublie pas que tu es toujours Prem's pour aller sur Mars ;-) Bonne chance, je sais que tu feras tourner le Möss même là-bas ;-).

Merci à Monsieur Bernard Ducourant également un ancien de mes professeurs qui n'a hélas pas oublié mes prestations en cours….merci d'avoir toujours été proche du diffracto en cas de panne !!

Je n'oublie pas non plus Madame Anne-Marie Bezes, que j'appelle personnellement p'tit Anne-Marie. La gentillesse dont elle fait preuve est immense, son absence fut un épisode douloureux, et la vision de son fauteuil vide symbolisait la même chose que la perte d'un phare pour un bateau en mer. Elle reste THE symbole de l'équipe, toujours fidèle au poste contre vents et marées, son éternel sourire continuera à me marquer bien longtemps.

A Maitre Manfred Womes, que je nomme directeur général en chef du Mössbauer j'adresse mes plus sincères remerciements. Chaque moment passé à tes côtés fut une source d'inspiration et seul toi avais la faculté de rendre simple la chose la plus complexe (quelque part c'est normal pour quelqu'un qui maîtrise un oscilloscope !?!?). Nos nombreuses et fructueuses discussions tant sur les manips que sur tes passions m'ont permis de mieux te connaitre et j'en garderai un souvenir impérissable.

Après la pratique, passons à la théorie et à Madame Marie-Liesse Doublet. Un IMMENSE merci pour avoir essayé de me faire comprendre des choses théoriques (et en plus tu y es arrivée sur certains points!!), pour toute cette passion que tu donnes à la recherche qui la rend, au final, si vivante. Enfin je dirai que pour quelqu'un qui se dit être "la méchante" tu es d'une gentillesse et d'une disponibilité sans limite. Merci aussi pour nos discussions sur nos séries TV préférées, ça aide après le boulot ;)

Et maintenant que dire de Costana….oh my god par où commencer ?? Tu as été là, mon pilier, au début de ma thèse (première année en comptant le master 2), ton départ en post doc fut un véritable calvaire car au final tu m'as laissé seule avec 10 hommes en salle de manip….Puis tu es revenue pour la dernière ligne droite (merci hihi), tu restes ma plus fidele amie, le moindre moment à tes cotés a été un moment de pur bonheur et je ferai tous les efforts possibles pour que "notre rêve" se réalise. "mersi draga mea ca-ai fost tot timpul langa mine". Merci aussi à Lolo pour sa bonne humeur communicative et le fait de toujours répondre présent même dans les moments les plus durs.

Séquence émotion en vue pour ma chérie Caro alias vieille buse…les mots vont me manquer pour témoigner toute ma reconnaissance à ton égard. Tu fus (et ce n'est pas qu'un passé c'est aussi un présent et je l'espère un avenir ;)) toi aussi ma plus fidele amie, toujours partante pour m'épauler, me booster, me donner ta joie et ta bonne humeur que tu dispenses rien qu'en souriant. Nos délires épiques à table comme dans le bureau avec nos blinds tests endiablés, nos séquences photos, nos jeux flash en ligne ou encore "dangerous dave et sa batte de baseball". Je n'oublie pas les épreuves franchies ensemble qui font que ces trois années à tes cotés resteront inoubliables et émouvantes… Merci ma chérie et reste comme tu es…G.E.N.I.A.L.E.

Aux drôles de dames j'ai nommé Sandrine, Hanan et bien sur Caro euh….et moi accessoirement (Krystelle à ses heures!!) un immense et grandiose merci les filles, inutile de dire tout ce que vous représentez pour moi, quelques grammes de finesse dans un monde de brutes….Dommage que vous soyez si loin à présent….Ne m'oubliez pas au fin fond de la Suède pour certaines!!!

A mes amies Chloé et Marie, une superbe dédicace en souvenir de nos mémorables moments passés en DEUG sur Nîmes, les deux années furent magiques, malgré nos rêves de devenir capésiennes, ce qui bien sûr s'est soldé par une psychologue, une orthophoniste, et visiblement "une" docteur en sciences de matériaux !?!? Merci à Sophie E. pour nos années train-tram et oui c'est fou ce qu'on a couru quand même !!!!

A Julien notre nouvel ingénieur d'étude, une "bienvenue dans le Sûde" s'impose, tu as pu voir en l'espace de quelques mois que tout ce qu'on dit sur nous est vrai !!! Merci pour ta grande gentillesse et ton adaptabilité à nos "mœurs " de labo style aller au bowling.

A Monsieur David Zitoun, un grand merci pour ton aide ô combien précieuse dans le traitement des données magnétiques et pour toutes les discussions fructueuses tant dans le domaine des antimoniures que dans celui des nanostructures.

A Monsieur Pierre Ströbel, un grand merci pour les mesures entreprises au synchrotron et son aide précieuse dans le traitement des données.

Mes plus vifs remerciements à Monsieur Renaud Bouchet pour son aide indispensable dans le traitement des données d'impédance complexe (même le titre fait peur….), pour son dynamisme en salle de manips et pour m'avoir accueillie une semaine au sein de son laboratoire où j'ai eu le plaisir de retrouver Abdel.

A la dream Team Energaia ou plutôt à la Stud'team Energaia, une longue vie à cette association de jeunes doctorants dont je fus membre accro pendant 2 ans pour dispenser autour de nous la vulgarisation scientifique sur les énergies renouvelables dans n'importe quel lieu que ce soit, sur le salon Energaia, ou en plein milieu des cabanes de Mauguio au milieu des canards… Bravo à nos deux "papas", chefs de cette association, Messieurs Yvan Cuminal et Alain Foucaran, deux compères désormais inséparables qui ont toujours été là pour nous booster dans cet immense projet !! Merci à vous deux, votre enthousiasme est communicatif !!

Pour l'Université Unîmes de Nîmes où je fus monitrice de chimie pendant 3 ans et également étudiante en DEUG entre 2001 et 2003, un grand merci à toute l'équipe pédagogique et administrative, à Monsieur Patrick Meffre pour sa disponibilité et son accueil au sein de la fac, au secrétariat ô combien accueillant actif et surtout réactif à la moindre de nos demandes (pensées spéciales pour Aline, Martine et Karine) et surtout à David, le meilleur préparateur de salles de chimie qui existe !! Toujours dispo, de bonne humeur, à notre écoute, toujours là pour aider, merci sans toi les TP n'auraient pas été aussi parfaits !! Je remercie également les autres moniteurs que j'avais beaucoup de plaisir à croiser en salle de TP, Mathilde, Cecil, Simona et Zohra (nos allées et venues sur la terrasse surplombant les toits vont me manquer). J'adresse aussi ici une mention spéciale à deux promotions dans lesquelles j'ai eu l'immense plaisir d'enseigner, aux L3PC promotion 2006 (ils m'ont supportée 3 années) et aux L2PC promotion 2007 (ils m'ont supportée 2 années).

A tous les stagiaires que j'ai encadrés, je dis merci de vous être adaptés à mes exigences de "mini chef". Je pense à Nathalie, Laetitia, Gaël, Kamal, Cyril (mention spéciale pour un ancien élève de Nîmes qui n'a pas hésité à accepter le stage avec moi), Robin, p'tit Luc (superbe délire au bowling, laser game et désolé pour ton pied à la plage….), Etienne, Alexis (en thèse dans notre équipe et qui fut d'une attention toute particulière sur un stage où j'ai eu bien du mal à l'encadrer tant mon ignorance sur le sujet était grande….) et enfin à Lisa (mon étudiante rayonnante de L3PC qui n'a pas hésité à s'exiler un mois en terre montpelliéraine pour me suivre tous les jours en salle de manip, que de trop bons moments, n'est-ce pas NAIF !!).

Pour l'ensemble du laboratoire AIME, personnels et enseignants : Monique, Claude, Jersy, Adam, Bernard B. (toujours dispo pour toute la sécurité du laboratoire), Yannig, Frederic F., Jean-Louis, l'intégralité de la troupe de thésards de M. Rozière, Elodie (qui va soutenir d'ici peu), Nicolas S. (la seule personne de ce laboratoire avec qui j'ai fait toutes mes études à la fac et oui 8 ans!!), Nicolas D. (toujours prêt à nous aider, nous les voleurs de couteau d'étalage de polymère!!), Gloria, Fei-Fei, Pierre, à nos secrétaires et intendantes Isabelle (toujours dispo) et Cathy (toujours prête à son poste!!) Mélanie et Gilles, Deborah, Mention spéciale à Claire F. (mon double, ma princesse, la seule à chantonner avec moi et surtout à comprendre Goblins and ghoulies, creatures of fright! We summon you now, to dance through the night…, merci ma poule pour ces supers moments passés au labo), je n'oublie pas non plus Yannick ou encore petit Fred Fargier, Bénédicte, Arlette et Marc L., Kamal, Elise, Guilaine et enfin Mathilde (même promo, même "galère" ;-))

Enfin terminons par l'équipe Junior!!

Aux anciens comme Florent l'héraultais avec nos divergences Gard et Hérault en salle de manips, à Sébastien nouveau promu maître de conf. pour sa passion pour le foot, et nos séances de blinds tests sur Queen, Dire Strait ou bien encore Midnight Oil, à Siméon mon équipier de salle de manip dont la confrontation de nos deux caractères aurait pu faire des étincelles mais fut plutôt un réel plaisir; merci à vous trois pour ce que vous m'avez appris. Merci à Abdel et Momo les deux compères au labo comme au sporting club Jacou!! (club du chef), à la relève Donato dont la seule phrase qu'il m'a apprise est une phrase slovène (Bijuck Bijuck me…no comment). Ah si, il reste la phrase italienne par excellence (Ciao tesoro come va oggi?), à sa copine Lidia toujours aussi rayonnante, à Mohamad (toujours en train de casser quelques chose ou de monopoliser le "moss" ;-)), A Alexis le seul thésard exilé dans le monde des positives (courage Alexis et rassure-toi, tu n'es pas incompris pour autant !!), à Cyril (mon fidele confident et ami) et à Adrien, deux de mes élèves que je confie à ma chef pour assurer ma relève, courage ce n'est qu'un début, à Mohamed, Aurore et enfin l'inoubliable José dont le "vas y doucement avec les sentiments" lors d'une partie de pétanque raisonnera à jamais dans ma tête et aura marqué plus d'une personne !!!

Enfin, un dernier mot pour ma promo de master 2, dont la plupart d'entre eux se retrouvent actuellement en troisième année de thèse et se préparent à ce grand moment et me laissent pourtant le soin d'ouvrir le bal des soutenances : courage à Mathilde, Nathalie, bibi, Mathieu, Caro, Russell, Abdel Junior, Krystelle, Jeremy, Audrey….

Et pour ma famille je ne dirai rien…ils me comprennent sans que je parle….

Vous l'aurez compris un immense M.E.R.C.I. à tous pour ces trois années ô combien MERVEILLEUSES!!!

Introduction générale

Partie A

Chapitre 1: Etat de l'art

I- ACCUMULATEURS LITHIUM ION. 29

1- GENERALITES. 29
2- L'ACCUMULATEUR LITHIUM ION. 29
3- PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT 31

II- LES MATERIAUX D'ELECTRODES NEGATIVES 32

1- LES OXYDES DE TITANES 33
1.1 - ETUDE DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE TERNAIRE 33
1.2- STRUCTURE DE LA RAMSDELLITE ORTHORHOMBIQUE $Li_2Ti_3O_7$ 34
1.3- STRUCTURE DE LA RAMSDELLITE HEXAGONALE 36
1.4- LES DIFFERENTES VOIES DE SYNTHESES 37
1.5- PROPRIETES ET MECANISME ELECTROCHIMIQUES 38
i. Mécanisme électrochimique 40
ii. Approche théorique 41
1.6- AMELIORATIONS DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES DE LA PHASE RAMSDELLITE 42
i. La substitution Ti/Fe 43
ii. La bi-substitution Ti/Fe, Ni 43
iii. La tri-substitution Ti/Fe, Ni, Al 43
iv. Le "coating" 44
v. La nanostructuration 45
1.7- LES AUTRES PHASES VOISINES 47
i. Structure de TiO_2 ramsdellite 47
ii. Propriétés et mécanisme électrochimique de TiO_2 ramsdellite 48
iii. $Li_xTi_4O_8$ de structure ramsdellite ($0 \leq x \leq 4$) 48

Chapitre 2: Le composé $Li_2Ti_3O_7$

I- LE COMPOSE $Li_2Ti_3O_7$ 53

1- DESCRIPTION DU MODE DE SYNTHESE DE $Li_2Ti_3O_7$ 53
1.1- BROYAGE REACTIF ET MISE EN ORDRE DES PRECURSEURS 53
1.2- LE TRAITEMENT THERMIQUE 54
2- CARACTERISATIONS 55
2.1- ANALYSE DE LA COMPOSITION ET DE LA STRUCTURE 55

i. Spectroscopie de fluorescence X 55
ii. Diffractions des Rayons X 56
iii. Diffractions des Rayons X au synchrotron 57
iv. Diffractions des Rayons X en température 59
2.2- TEXTURALE 63
i. Microscope électronique à balayage 63
3- SURFACES SPECIFIQUES 65

Chapitre 3: Caractérisation d'un carbone structural

I- CARBONE STRUCTURAL 69

1- CONDITIONS DE SYNTHESE 69
2- DOSAGE DU CARBONE PAR COMBUSTION 69
3- ANALYSE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X 70
3.1- EN FONCTION DU TAUX D'AGENT HYDROCARBONE 70
i. Sous atmosphère contrôlée de Ar/H_2 70
ii. Sous atmosphère contrôlée de N_2 73
3.2- COMPARAISON DES 4 ATMOSPHERES DE SYNTHESES 75
3.3- ANALYSE STRUCTURALE EN DIFFRACTION DES RAYONS X SYNCHROTRON 77
i. Ramsdellite avec 10% de sucrose sous atmosphère contrôlée de Ar 77
ii. Ramsdellite avec 10% de carbone sous atmosphère contrôlée de Ar/H_2 79
iii. Ramsdellite avec 10% de carbone sous atmosphère contrôlée de N_2/H_2 80
4- ANALYSE STRUCTURALE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET RAMAN 84
4.1- SPECTROSCOPIE INFRAROUGE 84
4.2- SPECTROSCOPIE RAMAN 86
5- ANALYSE STRUCTURALE EN TEMPERATURE 89
5.1- DRX EN TEMPERATURE A PARTIR DE LA RAMSDELLITE 89
5.2- DRX EN TEMPERATURE A PARTIR DES PRECURSEURS 91
6- ANALYSE TEXTURALE DE LA RAMSDELLITE AVEC AGENT HYDROCARBONE 92
6.1- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE 92
i. En fonction du taux de carbone 93
ii. En fonction de l'atmosphère de synthèse 95
7- SURFACE SPECIFIQUE 96

Chapitre 4: Performances et mécanismes électrochimiques, influence du gaz de synthèse

I- PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES 103

1- DISPOSITIF EXPERIMENTAL 103

2- PREPARATION DE L'ELECTRODE 103
3- COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE LA RAMSDELLITE $Li_2Ti_3O_7$ 104
3.1- COMPORTEMENT DE LA RAMSDELLITE SANS AJOUT DE CARBONE 104
3.2- COMPORTEMENT DE LA RAMSDELLITE AVEC AJOUT DE CARBONE 106
i. En fonction du taux de carbone 106
ii. Influence de l'atmosphère de synthèse 112
4- COMPOSITE OU MELANGE ? 115
4.1- RAMSDELLITE AVEC CARBONE ACTIF 115
4.2- RAMSDELLITE AVEC ADDITION DE SPINELLE 116
5- ANALYSE DU MECANISME IN-SITU 117
5.1- LA RAMSDELLITE SOUS AIR 117
5.2- LA RAMSDELLITE SANS CARBONE SOUS AR/H_2 119
i. Décharge 119
ii. Charge 120
5.3- LA RAMSDELLITE AVEC CARBONE SOUS AR/H_2 121
i. Décharge 121
ii. Charge 122
5.4- LA RAMSDELLITE AVEC CARBONE SOUS N_2/H_2 123
i. Décharge 123
ii. Charge 125
5.5- LA RAMSDELLITE AVEC CARBONE SOUS AR 126
ii. Décharge 126
iii. Charge 126
5.6- LA RAMSDELLITE AVEC CARBONE SOUS N_2 127
i. Décharge 127
i. Charge 128

Conclusion

Partie B

Chapitre 1 : Composés intermétalliques à base d'antimoines

I. LES PHASES INTERMETALLIQUES 141

1- ANTIMOINE : ESPECE ACTIVE VIS-A-VIS DU LITHIUM 142
i. L'antimoine 142
1.1- LES SYSTEMES BINAIRES 143
i. Le système Ti-Sb 143
ii. Le système V-Sb 143
iii. Le système Cr-Sb 143
iv. Le système Mn-Sb 143
v. Le système Fe-Sb 144

vi. Le système Co-Sb 144
vii. Le système Ni-Sb 145
viii. Le système Cu-Sb 147
ix. Le système Zn-Sb 147
x. Les autres systèmes 148
1.2- LES SYSTEMES TERNAIRES 149
1.3- AMELIORATIONS ELECTROCHIMIQUES PAR MODIFICATION STRUCTURALE 150
i. "Coating" au carbone 150
ii. Nanostructuration 150
iii. Couche Mince 150

Chapitre 2: Les composés de la famille $Fe_{1-x}Ni_xSb_2$, synthèses et caractérisations

I. LE SYSTEME BINAIRE NI-SB 155

1- DIAGRAMME D'EQUILIBRE DE PHASES 155
2- DESCRIPTION STRUCTURALE 156

II. LE SYSTEME BINAIRE FE-SB 158

1- DIAGRAMME D'EQUILIBRE DE PHASES 158
2- DESCRIPTION STRUCTURALE 158

III. LE SYSTEME BINAIRE LI-SB 159

1- DIAGRAMME D'EQUILIBRE DE PHASE 159
2- DESCRIPTION STRUCTURALE 160

IV. LE SYSTEME TERNAIRE NI-FE-SB 161

1- DIAGRAMME D'EQUILIBRE DE PHASE 161
2- DESCRIPTION STRUCTURALE 162

V. PROTOCOLES DE SYNTHESES 162

1- SYNTHESE PAR VOIE CERAMIQUE (HAUTE TEMPERATURE) 162
2- SYNTHESE PAR VOIE MECANIQUE (MECANO-SYNTHESE OU BALL MILLING) 163
3- ANTIMONIURES SUPPORTES 163
3.1- SUR MOUSSE DE NICKEL 163
3.2- SUR NANOPILIERS DE NICKEL 164
3.3- SUR COUCHE MINCE 164

VI. SYNTHESES ET CARACTERISATIONS 164

1- LE COMPOSE $NiSb_2$ PAR VOIE HAUTE TEMPERATURE 165
1.1- CONDITIONS DE SYNTHESE 165
1.2- CARACTERISATION STRUCTURALE PAR DRX 165
1.3- CARACTERISATION STRUCTURALE PAR MEB 167
1.4- CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE MÖSSBAUER ^{121}Sb 167
1.5- RESULTATS OBTENUS PAR MECANOSYNTHESE 168
i. Conditions de synthèse 168
ii. Analyse en diffraction des RX 168
iii. Caractérisations MEB 169
iv. Caractérisation par spectroscopie Mössbauer 170

2- LE COMPOSE $FeSb_2$ 170
2.1- CONDITION DE SYNTHESE 170
2.2- CARACTERISATION STRUCTURALE PAR DRX 171
2.3- CARACTERISATION TEXTURALE PAR MEB 172
2.4- CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE MÖSSBAUER 172
2.5- PROPRIETES MAGNETIQUES DE $FeSb_2$ 174
2.6- RESULTATS OBTENUS PAR MECANOSYNTHESE 174
i. Conditions de synthèse 174
ii. Analyse en diffraction des RX 174
iii. Caractérisations MEB 175

3- LE COMPOSE $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ 176
3.1- CONDITION DE SYNTHESE 176
3.2- CARACTERISATION STRUCTURALE PAR DRX 176
3.3- CARACTERISATION STRUCTURALE PAR MEB 177
3.4- CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER 178
3.5- RESULTATS OBTENUS PAR MECANOSYNTHESE 179
i. Conditions de synthèse 179
ii. Analyse en diffraction des RX 179

4- LE COMPOSE $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$ 180
4.1- CONDITION DE SYNTHESE PAR VOIE CERAMIQUE 180
4.2- CONDITION DE SYNTHESE PAR MECANOSYNTHESE 180
i. Caractérisation texturale par MEB 181
ii. Caractérisation par spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe 182

5- COMPARAISON DES PHASES $Ni_xFe_{1-x}Sb_2$ 182

Chapitre 3: Mécanismes électrochimiques des phases binaires $NiSb_2$ et $FeSb_2$

I. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 187

1- DISPOSITIF EXPERIMENTAL 187
2- PREPARATION DE L'ELECTRODE 187

II. ETUDE DES SYSTEMES BINAIRE $NiSb_2$ – $FeSb_2$ 188

1- ETUDE DU SYSTEME $NiSb_2$ (HAUTE TEMPERATURE) 188
1.1- PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES 188
i. Courbes de cyclages 188
ii. Analyses des cycles électrochimiques 189
iii. Courbe électrochimiques en mode potentiostatique et GITT 193
iv. Changement de régime 194
1.2- ANALYSE DU MECANISME ELECTROCHIMIQUE 195
i. Diffraction des RX *in-situ* et *ex-situ* 195
ii. Comparaison avec d'autres dérivées 198
iii. Spectroscopie Mössbauer ^{121}Sb ex-situ 199
iv. Mesures acoustiques 205
2- LE COMPOSE $NiSb_2$ (MECANOSYNTHESE) 208
3- LE COMPOSE $FeSb_2$ (HAUTE TEMPERATURE) 210
3.1- PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES 210
i. Courbes de cyclages 210
ii. Courbe électrochimique en mode potentiostatique et GITT 214
iii. Tenue en cyclage en changement de régime 215
3.2- ANALYSE DU MECANISME ELECTROCHIMIQUE 216
i. DRX in-situ 216
ii. Spectroscopie Mössbauer *ex situ* ^{121}Sb et ^{57}Fe 225
iii. Propriétés magnétiques *ex-situ* du fer 235

Chapitre 4: Mécanismes électrochimiques des phases ternaires $Fe_{1-x}Ni_xSb_2$ et $Li_xFe_ySb_2$

I- ETUDE DES SYSTEMES TERNAIRES $FE_{0.5}NI_{0.5}SB_2$ ET $FE_{0.75}NI_{0.25}SB_2$ 245

1- ETUDE DU SYSTEME $FE_{0.5}NI_{0.5}SB_2$ 245
1.1- PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES 245
i. Courbes de cyclages 245
ii. Courbe électrochimique en mode GITT 250
iii. Tenue de cyclage avec changement de régime 250
iv. Comparaison de $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ avec $FeSb_2$+$NiSb_2$ 251
1.2- ANALYSE DU MECANISME ELECTROCHIMIQUE 252
i. DRX *in-situ* 252
ii. Propriétés magnétiques ex-situ du fer et du nickel 255
2- LE SYSTEME $FE_{0.5}NI_{0.5}SB_2$ (MECANOSYNTHESE) 258
3- LE SYSTEME $FE_{0.75}NI_{0.25}SB_2$ (MECANOSYNTHESE) 259

II. ETUDE DES SYSTEMES TERNAIRES LITHIES $LI_XFE_YSB_2$ 261

1- A PARTIR DES ELEMENTS 262
1.1- CONDITIONS DE SYNTHESES 262
1.2- ANALYSE DES DIFFRACTOGRAMMES 262
1.3- CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE 267
2- A PARTIR DE Li_3Sb 267

Chapitre 5: Mises en forme de l'électrode et performances électrochimiques

I. ANTIMONIURES SUPPORTES 273

1- ANTIMONIURES SUPPORTES A BASE DE NICKEL 274
1.1- CONDITIONS DE SYNTHESES 274
1.2- LES COUCHES MINCES DE NICKEL 274
i. Microscopie électronique à balayage avec EXD 276
ii. Caractérisation en diffraction des RX 277
iii. Résultats électrochimiques 278
iv. Analyse Post-mortem 280
1.3- LES MOUSSES DE NICKEL 280
i. Microscopie électronique à balayage avec EXD 280
ii. Analyse par diffraction des RX 284
iii. Tests électrochimiques 285
iv. Analyses Post-Mortem 286
1.4- NANOPILIERS DE NICKEL 287
i. Microscopie électronique à balayage 289
ii. Caractérisation par diffraction des RX 293
iii. Tests électrochimiques 294
iv. Analyse Post-Mortem 296

Chapitre 6: Discussion générale

Annexe

I. CONCEPTIONS DE NANOSTRUCTURES 331

II. LES MESURES ACOUSTIQUES 332

III. LES MESURES ELECTROCHIMIQUES 334

1- DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 334
2- NATURE DES TESTS ELECTROCHIMIQUES 335
2.1- LE MODE GALVANOSTATIQUE 335
2.2- LE MODE POTENTIODYNAMIQUE 336

IV. LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) 342

1- GENERALITES 342
2- DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 343
3- EXPLOITATION DES DIFFRACTOGRAMMES 343

V. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 345

1- LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 345

VI. LA SPECTROMETRIE MÖSSBAUER 347

1- PRINCIPE 347
1.1- LE PHENOMENE DE RECUL 347
1.2- LES LARGEURS DE RAIES 348
2- DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 349
2.1- APPAREILLAGE 349
2.2- LES ISOTOPES ET LES SOURCES 350
3- LES PARAMETRES HYPERFINS 352
3.1- LE DEPLACEMENT ISOMERIQUE 352
3.2- L'ECLATEMENT QUADRIPOLAIRE 354
3.3- L'INTERACTION MAGNETIQUE 355

VII. LES MESURES MAGNETIQUES 356

1- RAPPELS SUR LE MAGNETISME 356
2- DISPOSITIF EXPERIMENTAL 357
3- MODELISATION DES COURBES ZFC/FC [292] 357

INTRODUCTION

Pour ce qui est de l'avenir, il ne s'agit pas de le prevoir mais de le rendre possible

Antoine de Saint-Exupery

En 1997, des dizaines de pays soucieux des problèmes environnementaux ont signé le protocole de Kyoto visant à réduire de 5% les émissions de CO_2 (Figure 1) entre 2008 et 2012 par rapport aux chiffres de l'année 1990 [1]. Pour adhérer à ce protocole, le domaine des énergies, principalement basé sur les ressources fossiles et donc polluantes, a été appelé à connaître des bouleversements pour enrayer les problèmes liés à l'exploitation massive de ces combustibles. La dégradation de l'environnement et la baisse des réserves, ainsi que l'explosion de nouvelles applications autonomes ou portables, incitent au développement de nouvelles énergies. Le génie électrique, composante majeure de cette évolution, se trouve en conséquence en plein renouveau pour apporter des réponses innovantes en termes d'efficacité énergétique et de valorisation de nouvelles sources pour un développement durable.

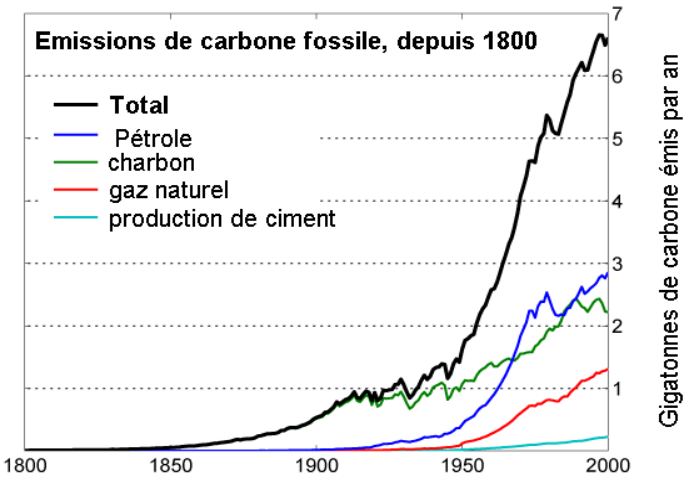


Figure 1 : Emissions de carbone dues aux énergies fossiles depuis 1800 [2].

L'essor de tous les équipements électroniques portables (ordinateur portable, téléphone portable, baladeur MP3, caméscope, lecteur DVD portable…) ainsi que le nouveau marché de voitures électriques 100% propres (Voiture Tesla ou encore Bolloré), suscitent une très forte demande en générateurs électrochimiques rechargeables (type batteries) à haute densité d'énergie, de grande autonomie, pour un poids et un encombrement minimum. Parmi les générateurs secondaires, c'est-à-dire rechargeables (accumulateurs plomb/acide, nickel/cadnium, nickel/hydrure métallique), les batteries au lithium présentent les énergies massiques et volumiques les plus élevées. Un des problèmes majeurs de la

batterie lithium ion reste encore son coût par rapport aux autres batteries présentes sur le marché, limitant ainsi son exploitation à plus grande échelle au sein des véhicules.

Si le défi principal de la batterie lithium ion est de devancer la pile à combustible qui devrait voir le jour dans nos vies quotidiennes d'ici 2020-2030, tant dans l'électronique portable que dans le marché du véhicule électrique, il reste un domaine immense et primordial à contrôler : le stockage de l'énergie. En effet bien que très facilement transportable, l'énergie électrique n'est pas aisément stockable. Le stockage reste par conséquent une des priorités de la recherche.

Au niveau fondamental la batterie lithium ion est à l'heure actuelle l'objet de nombreuses recherches. L'objectif commun est une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu et une amélioration des performances électrochimiques qui doit tenir compte des problèmes environnementaux et économiques et qui se traduit ainsi par un choix optimisé de nouveaux matériaux. La figure 2 montre les principales familles de matériaux à l'étude en fonction de leur potentiel d'utilisation et de leur capacité spécifique.

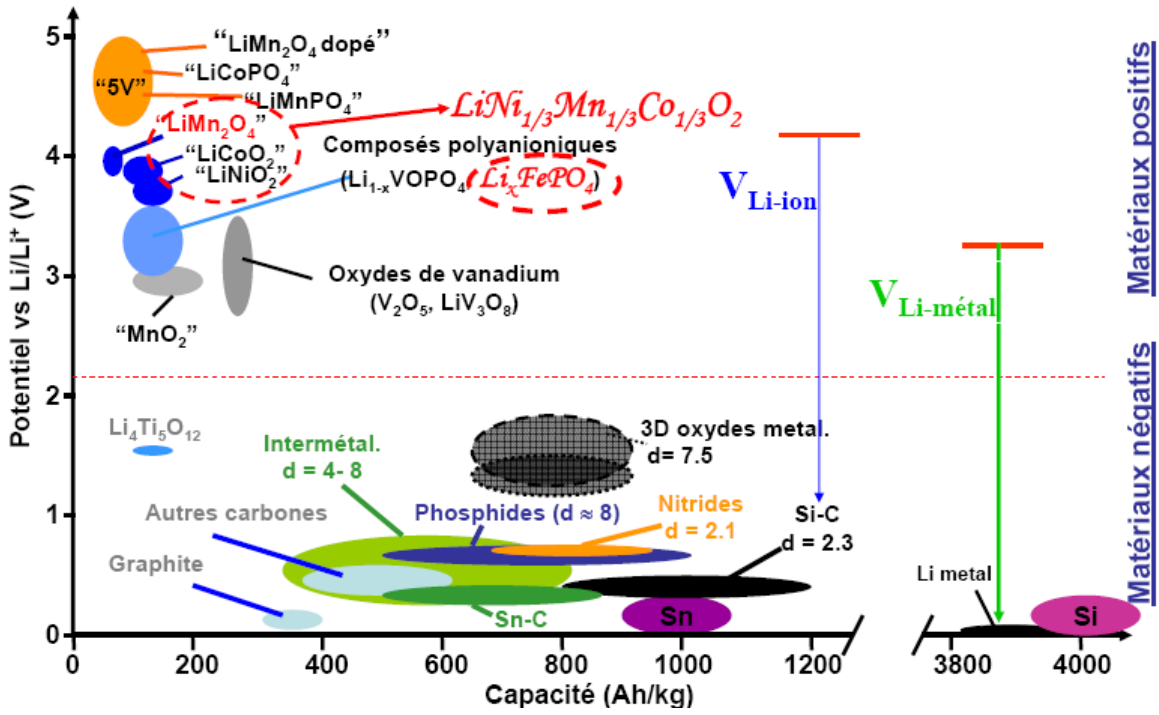


Figure 2 : Potentiel et capacité des matériaux d'électrode dans les batteries Li-ion.[3]

Il va de soi qu'à chaque application va correspondre une famille de matériaux. Ainsi deux grandes familles de matériaux vont exister en fonction de leur application :

- matériaux de puissance
- matériaux d'énergie

Ainsi nous allons développer tout au long de ce mémoire une étude parallèle entre un composé visant une application de puissance, un oxyde de titane ($Li_2Ti_3O_7$) et un composé visant une application "d'énergie", un intermétallique ($Ni_xFe_{1-x}Sb_2$, avec $0<x<1$).

Nous verrons que ces deux familles de matériaux de nature distincte, présentent des réactions vis-à-vis du lithium très différentes, et par conséquent des performances en tant qu'électrode pour batteries lithium ion très intéressantes dans des domaines d'applications spécifiques. Ces deux familles de matériaux diffèrent également au niveau de l'état de connaissance de leurs performances en tant qu'électrode. En effet, les ramsdellites ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux de recherches notamment dans l'équipe, et l'objectif de cette thèse est d'améliorer la capacité de ces matériaux dit de "puissance" par modification de la formulation. Ce travail en aval a été suivi et soutenu financièrement par les entreprises SAFT (producteur de batteries) et UMICORE (fabricant de matériaux).

Les antimoniures de nickel et de fer sont par contre totalement inexplorés dans ce domaine d'application, et les résultats présentés dans cette thèse permettent de les classer dans la catégorie des matériaux "énergétiques". Bien que ces nouveaux matériaux montrent des performances prometteuses en tant qu'électrode négative, l'objectif de leur étude est essentiellement fondamental. Nous avons étudié des phases isotypes $Ni_xFe_{1-x}Sb_2$ (x=0; 0.25; 0.5; 1) pour déterminer l'impact du métal de transition sur leur réaction vis-à-vis du lithium.

PARTIE A

TITANATES

CHAPITRE UN

"Je ne sais qu'une chose, c'est que je ne sais rien"

Socrate

Ce premier chapitre est consacré à l'étude de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ en tant que matériau d'électrode pour application de puissance. Après un bref rappel sur le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion, nous nous attarderons sur la structure de la ramsdellite et sur les études entreprises pour comprendre le mécanisme en cyclage et améliorer les différentes propriétés électrochimiques (tenue en capacité, capacité, polarisation, tailles de particules etc…).

I- Accumulateurs Lithium ion.

1- *Généralités.*

Basé sur les travaux d'Alessandro Volta il y a près de deux siècles, le principe d'une pile ou d'un accumulateur repose sur la conversion d'énergie chimique (deux réactions d'oxydoréduction) en énergie électrique[4]. Si cette réaction chimique est accompagnée d'une diminution d'énergie libre, elle est susceptible de donner naissance à un courant électrique. L'échange électronique s'effectue par l'intermédiaire d'un circuit extérieur au système et fournit l'énergie électrique. Un échange ionique entre les électrodes est assuré par l'intermédiaire d'un électrolyte liquide ou solide.

2- *L'accumulateur Lithium ion.*

Parmi les systèmes rechargeables les plus répandus (accumulateurs Plomb/acide, Nickel/Cadnium, Nickel Metal-hydrure, Lithium) [5, 6], les batteries au lithium présentent les énergies massiques et volumiques les plus importantes (Figure 1), c'est pourquoi elles font l'objet d'intenses recherches depuis des années.

Le lithium a l'avantage d'être très léger, d'avoir une configuration électronique ($1s^2 2s^1$) qui lui permet de céder son électron célibataire très facilement et donc de présenter le potentiel électrochimique le plus bas (potentiel standard de -3V par rapport à H_2) [7], ce qui fait de lui un excellent candidat comme matériau d'électrode négative.

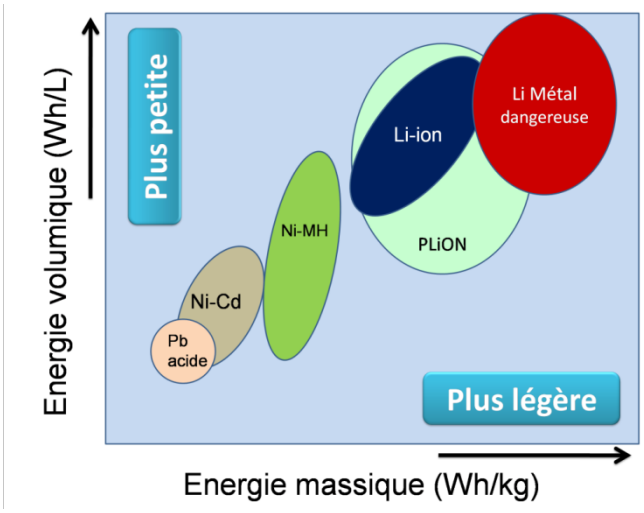


Figure 1 : Comparaison de différents types de batteries en termes de densité d'énergie massique et volumique [3]

Le travail sur la batterie au lithium débuta en 1912 avec G. N. Lewis, cependant il a fallu attendre les années 1970 pour la mise sur le marché des premières batteries non rechargeables au lithium [8]. Les tentatives pour développer les batteries rechargeables au lithium se sont poursuivies pendant les années 1980.

Il existe deux types de batteries au lithium. Dans le premier système, la batterie lithium-métal, l'anode est constituée de lithium métallique et la cathode est un matériau capable de réagir avec les ions Li^+ de manière réversible. En terme énergétique, il supplante les autres accumulateurs (Tableau 1).

Couple	Tension (V)	Energie pratique (Wh/kg)	Energie volumique (Wh/L)	Rendement faradique (mAh/g)
PbO_2/Pb	2	15-40	75-110	7-20
NiOOH/Cd	1.2	40-60	90-150	30-50
$LiCoO_2$/LiC_6	3.6	180-220	450-550	25-40
Lithium-métal	3.9	170	300-400	-

Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques de divers accumulateurs commercialisés [9-11]

Cependant, la faiblesse du rendement anodique limite sa tenue en cyclage [12-14]. En effet, lors de la décharge, le dépôt de lithium est dendritique , ce qui accroit la réactivité de l'interface lithium métallique/électrolyte, pour former une couche passivante [6, 15]. De plus, la croissance de dendrites lors du cyclage pose de graves problèmes de sécurité (courts-

circuits). C'est pourquoi il a fallu trouver une alternative à ce type de batteries. C'est ainsi que la technologie lithium-ion a vu le jour au début des années 1990.

Celle-ci permet de s'affranchir des problèmes précédemment cités en remplaçant l'anode en lithium par un matériau d'insertion d'ions lithium fonctionnant à bas potentiel[16]. Le couple utilisé actuellement dans la plupart des batteries commerciales est composé à l'anode de feuillets de graphite [17-19] et à la cathode d'un oxyde de cobalt lithié [20]. Bien que les énergies massiques et volumiques obtenues pour ce type de batteries soient moins élevées que pour les batteries lithium-métal, ceci est compensé par une meilleure réversibilité et une sécurité d'emploi.

3- Principe de fonctionnement

Dans la batterie $LiCoO_2$/carbone lors de la décharge de l'accumulateur, le lithium relâché par l'électrode négative sous forme ionique Li^+ transite à travers l'électrolyte conducteur ionique et vient s'intercaler dans le réseau lamellaire de l'électrode positive $LiCoO_2$ [21-23]. Chaque insertion de lithium dans l'électrode positive est exactement compensée par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique (Figure 2). Au cours du cyclage les ions lithium font un va et vient d'une électrode à une autre et la batterie lithium ion est donc qualifiée de batterie « rocking-chair » [24].

L'insertion électrochimique dans les feuillets de carbone intervient lors de la charge de la batterie. À température ambiante, le graphite peut accueillir, de façon réversible, jusqu'à un atome de lithium pour 6 atomes de carbone, LiC_6, ce qui correspond à une capacité théorique de 372 $mAh.g^{-1}$. Cependant la capacité réellement atteinte se limite à 360 $mAh.g^{-1}$ [25-28]. Cette perte de capacité est due à des réactions parasites lors du premier cycle [29]. Lors de la première décharge, il se forme une couche à la surface du carbone nommée SEI (Solid Electrolyte Interface)[30], qui dans ce cas protège le carbone de la dégradation et de l'exfoliation de l'électrolyte au cours des cycles suivants, ce qui favorise une bonne tenue en cyclage. Néanmoins ce type de batterie rencontre des problèmes de sécurité en surrégime.

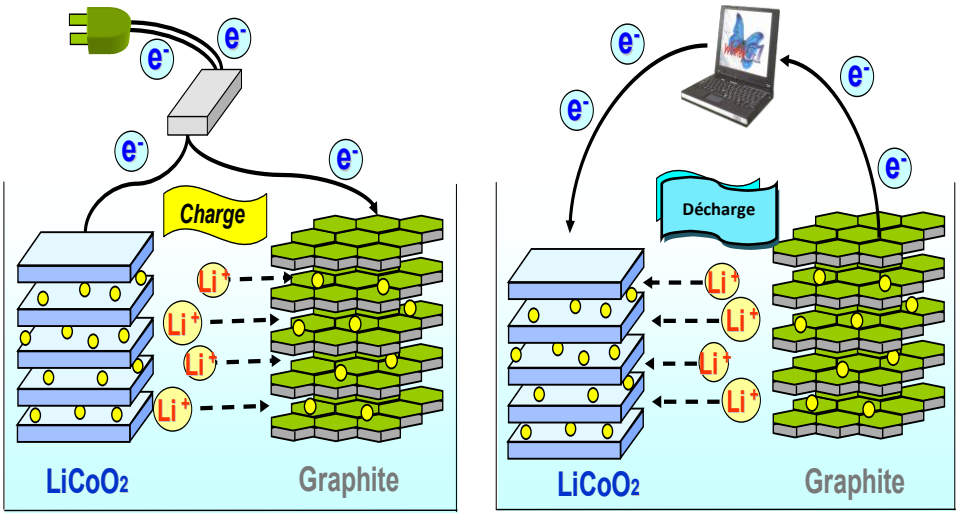


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion (à gauche, la charge à droite, la décharge) [31]

A l'heure actuelle des recherches se poursuivent sur d'autres types de carbone ou bien sur leur modification texturale et/ou structurale [32-35] [36-39] notamment pour augmenter sa capacité. En parallèle se développe l'étude d'autres familles de matériaux susceptibles de remplacer le carbone mais aussi l'étude d'autres éléments de la batterie [40-43] (électrolyte, cathode, design…). En ce qui concerne l'électrolyte, des recherches intenses ont été entreprises pour remplacer l'électrolyte liquide [44, 45] par un polymère [46, 47] ce qui permet une mise en forme plus facile. En revanche son fonctionnement à basse température et température ambiante pose encore beaucoup de problèmes [48]. L'apparition de la première batterie Li-ion Polymère de type "rocking-chair" fonctionne sur le principe d'une batterie tout solide [49] et présente l'avantage de s'adapter sans aucune difficulté à toutes les formes géométriques possibles et de s'intégrer à toutes les contraintes de conception [50, 51]. Ces nouveaux matériaux doivent répondre aux critères actuels de demande en énergie pour les nouvelles applications telles que le véhicule hybride[52], le véhicule électrique, le domaine aérospatial etc…[53-55].

II- Les matériaux d'électrodes négatives à base de Titane

La plupart des recherches actuelles tendent à remplacer le carbone pour fournir plus de puissance et d'énergie à la batterie mais aussi pour assurer une utilisation plus sûre et répondant aux nouvelles normes environnementales (Protocole de Kyoto, diminuer d'ici 2010 5% des émissions de CO_2 par rapport aux chiffres de 1990). La famille des oxydes de

titane et par exemple la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ a été étudiée en tant qu'anode pour une nouvelle génération de batterie Li-ion.

1- Les oxydes de titanes

Il existe une multitude d'oxydes de titane, la plupart d'entre eux sont de la famille des TiO_2 (anatase [56-61], rutile [62], brookite, hollandite [63-65], ramsdellite [66, 67] *(développée plus tard dans ce chapitre)*, bronze [68-70]) et seulement quelques uns d'entre eux sont susceptibles d'insérer de manière réversible les ions lithium. Tous ne présentent pas de structure favorable à l'insertion réversible de lithium.

Parmi ces phases d'oxydes de titane, deux sont lithiées : le spinelle $Li_4Ti_5O_{12}$ qui fait toujours l'objet d'intenses recherches[56, 71-75] pour les nouvelles générations de batteries ($LiFePO_4$ cathode/$Li_4Ti_5O_{12}$ anode)[76, 77] et la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ [64, 78]. Le spinelle permet d'atteindre et de maintenir une capacité de 160mAh.g^{-1}, sur de nombreux cycles. La ramsdellite présente une capacité spécifique assez faible 130 mAh.g^{-1} mais un maintien correct en cyclage lié à une très faible variation de volume.

Les principaux avantages des oxydes de titanes sont :

- Une faible polarisation
- Une grande réversibilité
- Une faible toxicité
- Une sécurité d'emploi avec des potentiels de fonctionnement au delà de 1V par rapport au couple Li^+/Li

1.1 - Etude du diagramme d'équilibre ternaire

On désigne par ailleurs comme ramsdellite la structure découverte par Brystorm[79] en 1949 pour le dioxyde de manganèse MnO_2.

La ramsdellite devient thermodynamiquement stable au delà de 960°C, en deçà elle est métastable et se décompose naturellement de façon eutectoïdale en spinelle $Li_4Ti_5O_{12}$ et TiO_2 rutile. La température de fusion est de l'ordre de 1300°C.

Le diagramme d'équilibre ternaire (Figure 3) montre qu'un excès de lithium dans la phase ramsdellite entraine l'apparition de la phase spinelle ($Li_4Ti_5O_{12}$) puis de la phase

Li_2TiO_3. Cette phase est décrite comme étant complètement inactive d'un point de vue électrochimique vis-à-vis du lithium.

Le diagramme de phase ternaire montre l'existence de composés à valence mixte, Ti^{III}/Ti^{IV} qui se distinguent par leur couleur noire contrairement aux composés à valence unique Ti^{IV} qui sont blancs. Cette modification de degré d'oxydation a pour conséquence :

- la formation de lacunes d'oxygène pour conserver l'électroneutralité de la structure (si l'on conserve la même structure)
- la modification du caractère conducteur du matériau.

Ces deux propriétés permettent d'obtenir des différences significatives dans la réaction du matériau avec le lithium.

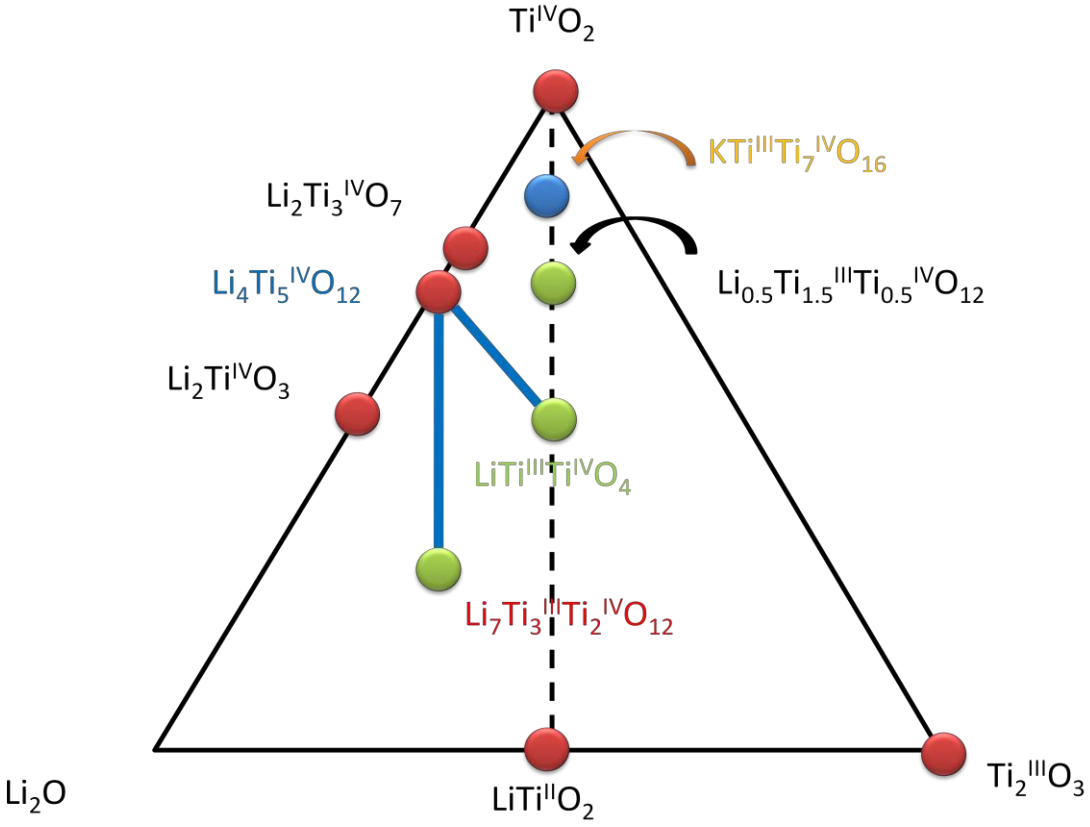


Figure 3 : Diagramme d'équilibre ternaire TiO_2, Ti_2O_3, Li_2O

1.2- Structure de la ramsdellite orthorhombique $Li_2Ti_3O_7$

La structure ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ ($Li_{2.28}Ti_{3.43}O_8$) de paramètres de maille (a=5.018 Å, b=9.552 Å, c=2.945 Å) [80] [81] cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace Pbnm. Cette structure est composée d'octaèdres TiO_6 déformés reliés entre eux par les

arêtes pour former des doubles colonnes le long de l'axe c (figure 4). Ces colonnes sont connectées entre elles par des sommets d'octaèdres. Un tel arrangement permet d'avoir une structure ouverte contenant de larges canaux [82-84]. La structure ramsdellite est symbolisée dans la littérature par la formule générale $A_xB_2O_4$ (0<x<2, dans notre cas de type $A_4B_4O_8$ avec des lacunes) avec 8 atomes d'oxygène, les cations B occupent les sites octaédriques du réseau alors que les cations A (H^+ ou Li^+) [85] [86] occupent les sites tétraédriques à l'intérieur des canaux.

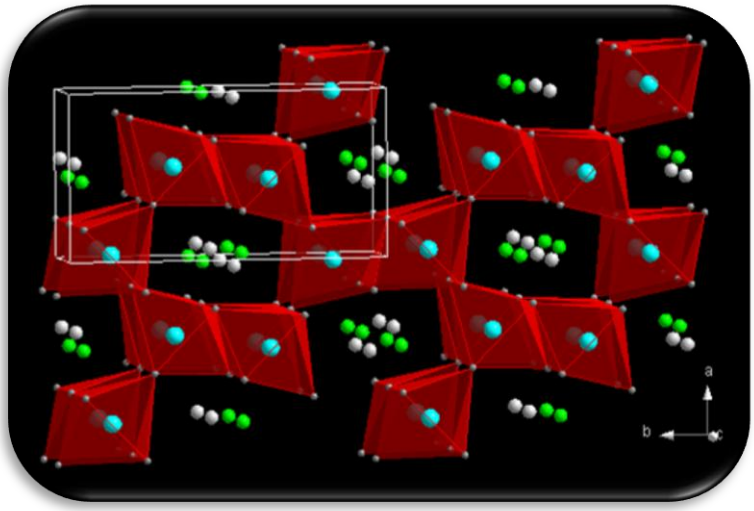


Figure 4 : Structure de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ de groupe d'espace Pbnm

Une étude par diffraction de neutrons réalisée au Laboratoire de Cristallographie à Grenoble [87], montre une distribution atomique $(Li_{1.768}\square_{2.232})_c[Ti_{3.43}Li_{0.516}\square_{0.054}]_rO_8$ (où c représente les sites tétraédriques situés dans les canaux, r les sites octaédriques du réseau et ☐ les sites lacunaires) pour laquelle le lithium est soit dans les canaux, soit en substitution partielle du titane au centre de l'octaèdre d'oxygène (Tableau 2). Cette formulation est intermédiaire aux deux situations extrêmes $(Li_{1.71}\square_{2.29})[Ti_{3.43}Li_{0.57}]O_8$ et $(Li_{2.28}\square_{1.72})[Ti_{3.43}Li_{0.57}]O_8$) suggérées par Morosin & Mikkelsen[88].

$Li_2Ti_3O_7$						
	x	y	z	Occ.	Environnement	Position de Wyckoff
O1	0.661	0.269	0.25	1.000	Tétraédrique	4c
O2	0.209	0.969	0.25	1.000	Tétraédrique	4c
Ti	0.959	0.139	0.25	0.86	Octaédrique	4c
Li1	0.959	0.139	0.25	0.14	Octaédrique	4c
Li2	0.922	0.430	0.25	0.215	Tétraédrique	4c
Li3	0.522	0.051	0.25	0.215	Tétraédrique	4c

Tableau 2 : Positions des différents atomes au sein de la structure ramsdellite [88]

Pour des raisons de proximité, les sites tétraédriques Li2 et Li3 contigus (distance inférieure à 1 Å) ne peuvent être occupés simultanément et donc ne peuvent pas être occupés statistiquement au delà de 50%. La maille de la structure ramsdellite $Li_{2.29}Ti_{3.43}O_8$ permet de visualiser les tétraèdres LiO_4 et ainsi la position des lithium dans les huit sites tétraédriques de chaque canal (deux positions 4c) (figure 5).

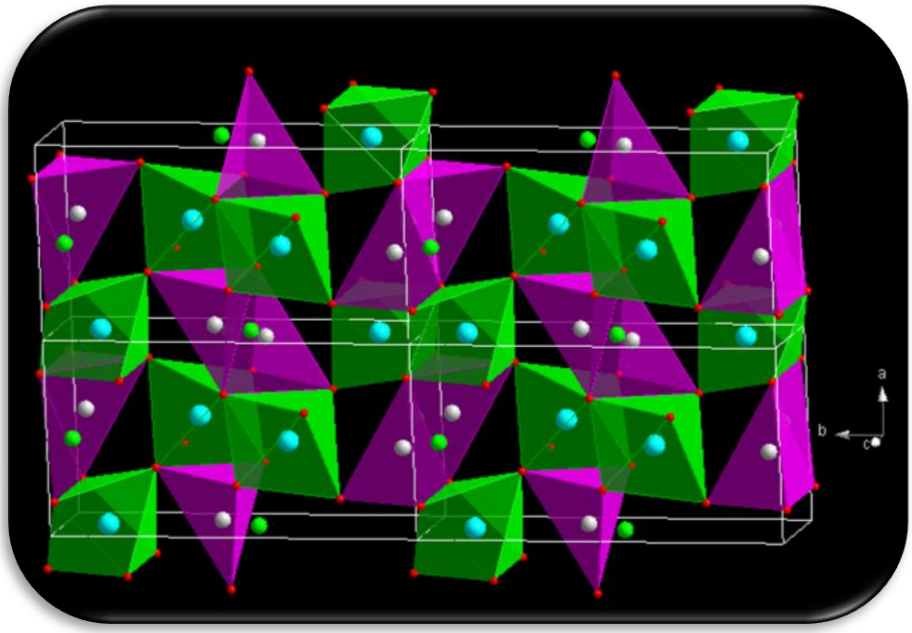


Figure 5 : Maille de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ de groupe d'espace Pbnm (en violet les tétraèdres LiO_4, en vert les octaèdres TiO_6)

Un deuxième polymorphe de $Li_2Ti_3O_7$ cristallise dans le système hexagonal. La transition orthorhombique - hexagonale est décrite dans la littérature [86, 89] et représentée sur le diagramme de phase de la figure 6.

1.3- Structure de la ramsdellite hexagonale

Le domaine d'existence de la phase hexagonale est compris entre 600°C et 800°C pour un domaine de composition similaire à celui de la phase orthorhombique. La phase hexagonale est métastable et se décompose au delà de 800°C en spinelle $Li_4Ti_5O_{12}$ et TiO_2 rutile; au delà de 950°C la ramsdellite orthorhombique est formée. La transformation orthorhombique → hexagonal entraine un réarrangement des atomes de lithium et de titane.

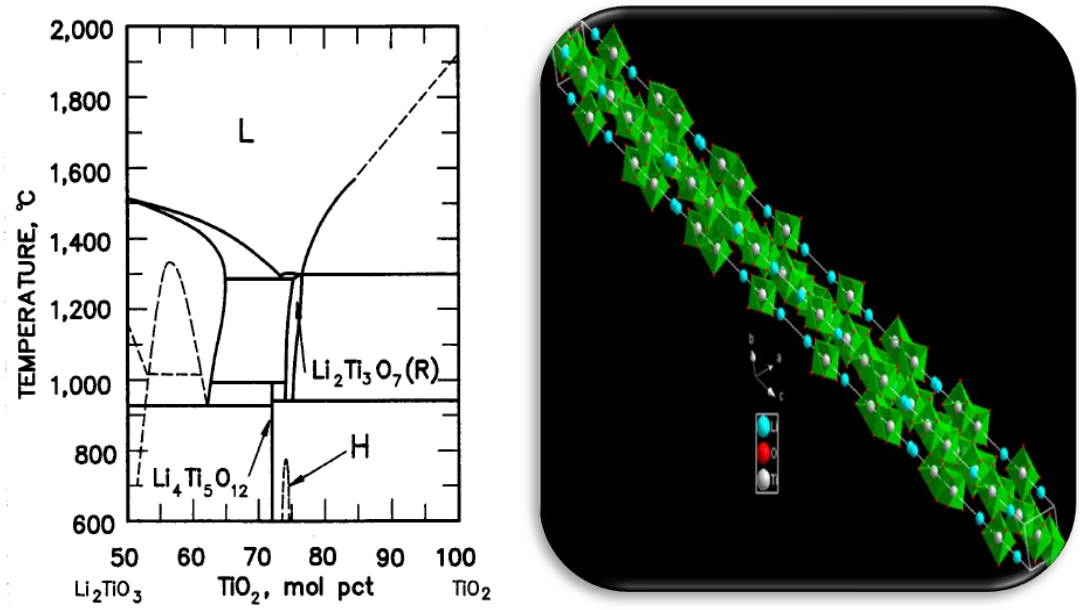


Figure 6 : Diagramme de phase Li_2TiO_3-TiO_2 montrant la transition ramsdellite hexagonale – orthorhombique (à gauche) et structure de la phase hexagonale (à droite).

Dans la structure orthorhombique tous les plans perpendiculaires à l'axe c ont la même composition ($Ti_{1.29}Li_{0.86}O_3$) alors que dans la structure hexagonale, des plans de composition variable se succèdent. La composition varie de $[Ti_2O_3]^{2+}$ dans un plan à $[Ti_{1.03}Li_{0.97}O_3]^{-0.9}$ dans un autre plan ou encore $[Ti_{1.14}Li_{1.35}O_3]^{-0.1}$. Cette succession de plan est à l'origine d'une modulation de remplissage cationique des feuillets qui nécessite la mise en place d'une sur-structure de paramètre de maille 7xc (c de la phase orthorhombique) pour décrire la structure hexagonale.

1.4- Les différentes voies de synthèses

La synthèse la plus courante pour ce genre de matériau est la synthèse par voie céramique [90, 91] avec introduction en quantités stœchiométriques des précurseurs TiO_2 et Li_2CO_3. Selon le diagramme de phase, $Li_2Ti_3O_7$ n'est formé qu'au-delà de 950°C (Figure 7) [92]. D'autres voies de synthèses ont été expérimentées pour ce matériau, notamment la synthèse sous micro-ondes. Cette dernière consiste à placer dans un creuset une pastille des précurseurs broyés entourée de poudres mixées de précurseurs. Le tout est placé dans un four à micro-onde de puissance 800W pendant 10min [93, 94]. Les particules ainsi obtenues sont de petites tailles environ 1 µm et les capacités spécifiques de cet échantillon vis-à-vis du

lithium sont de 115 mAh.g^{-1}. L'avantage majeur de ce type de synthèse est la rapidité de préparation et l'obtention de particules de petites tailles.

Un autre type de synthèse très souvent utilisé dans les oxydes de titane est la voie sol-gel [95]. Les particules obtenues sont de très petites tailles < 1µm et permettent d'accéder à des capacités spécifiques vis-à-vis du lithium supérieures à celles obtenues par voie céramique, de l'ordre de 150 mAh.g^{-1} (capacité théorique de 200mAh.g^{-1}).

Enfin, même si on note très peu d'études dans la littérature, la ramsdellite peut également être obtenue par mécanosynthèse [96]. L'avantage de cette technique est non seulement sa facilité de mise en œuvre, son temps de préparation mais surtout la petite taille de particules de l'ordre d'une vingtaine de nanomètre. Les meilleurs résultats obtenus montrent des capacités spécifiques de 160 mAh.g^{-1} en régime C/40. Néanmoins ce genre de broyage produit des micropollutions de fer, nickel et silicium pouvant induire des modifications de la structure *(chapitre I § II.1.6)*.

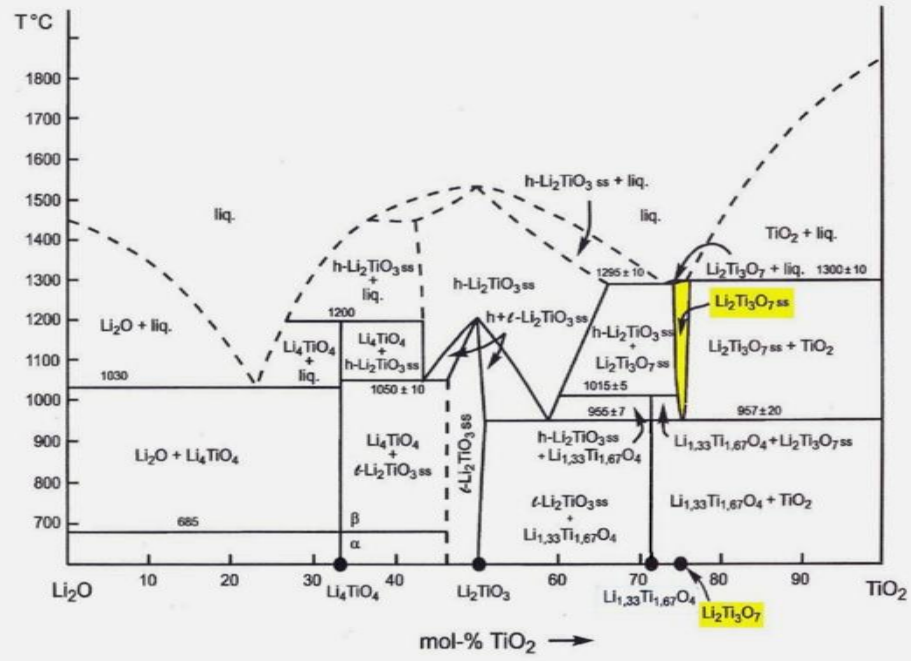


Figure 7 : Diagramme de phase de Li_2O - TiO_2 [97]

1.5- Propriétés et mécanisme électrochimiques

Comme vu précédemment, la structure en canaux de la ramsdellite laisse un grand nombre de sites vacants qui peuvent accueillir le lithium de manière réversible et sans modification structurale. Selon la formule structurale, ce composé peut accepter jusqu'à

2.28 lithium par formule unitaire ce qui correspond à une capacité spécifique théorique de 198 mAh.g^{-1} [67, 98].

La courbe électrochimique (Figure 8) est de type monophasé *(voir partie électrochimique en Annexe)*, la réversibilité est excellente et l'expansion volumique en cours de cyclage est limitée [67]. La capacité est limitée à 130 mAh.g^{-1} dans des conditions standard de cyclage (régime C/10 (1 lithium inséré par unité formulaire en 10h)) du fait de la proximité des deux sites d'insertion au sein des canaux. La capacité théorique de 200mAh.g^{-1} est donc loin d'être atteinte.

Cependant, par mesures en OCV (Open Circuit Voltage) avec des temps de relaxation très longs [99], au-delà de l'insertion de 2,28 lithium, un nouvel état d'équilibre est atteint par un réarrangement structural accompagné d'une légère dilatation volumique facilitant l'occupation des positions les moins stables. Les études en diffraction des rayons X *in-situ* ont montré que pour une valeur de x supérieure à 2,28 lithium une structure ramsdellite modifiée est stabilisée [100].

West et Grins ont réussi à identifier sur la courbe électrochimique (figure 8, régime C/10) les contributions de chacun des deux sites d'insertion du lithium [101].

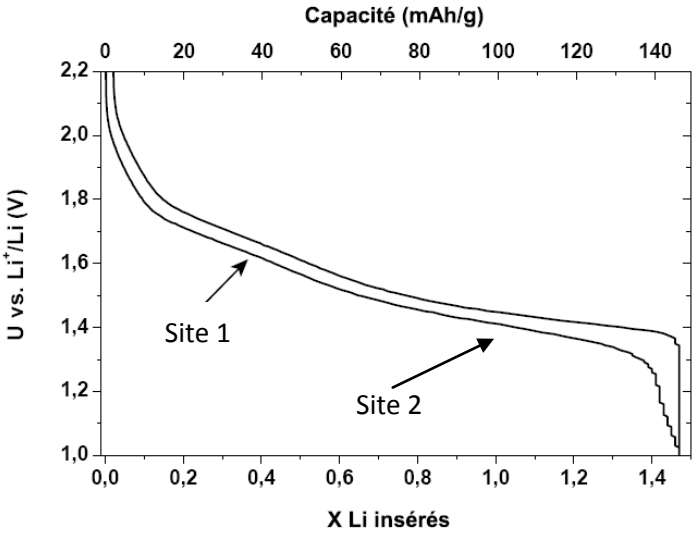


Figure 8 : Courbe électrochimique de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ [101]

- *Le site 1:* site tétraédrique ne partageant aucune face avec les octaèdres du réseau, donc au centre des canaux
- *Le site 2 :* site tétraédrique LiO_4 partageant une face avec les "sites octaédriques" TiO_6 du réseau

Cette étude a montré que le site 1 est le site favorable à l'insertion topotactique du lithium et est préférentiellement rempli jusqu'à un maximum de 50%. Le site 2 est donc théoriquement le site "limitant" pour l'insertion du lithium.

i. Mécanisme électrochimique

Pourtant l'étude de la décharge par le groupe Garcia-Alvarado [100] montre un mécanisme plus complexe avec quatre processus de réduction en première décharge (figure 9) :

- Région 1 : solution solide (0<x<0.2)
- Région 2 : solution solide (0.2<x<0.6)
- Région 3 : mécanisme biphasé (0.6<x<1.9)
- Région 4 : solution solide (1.9<x<2.25)

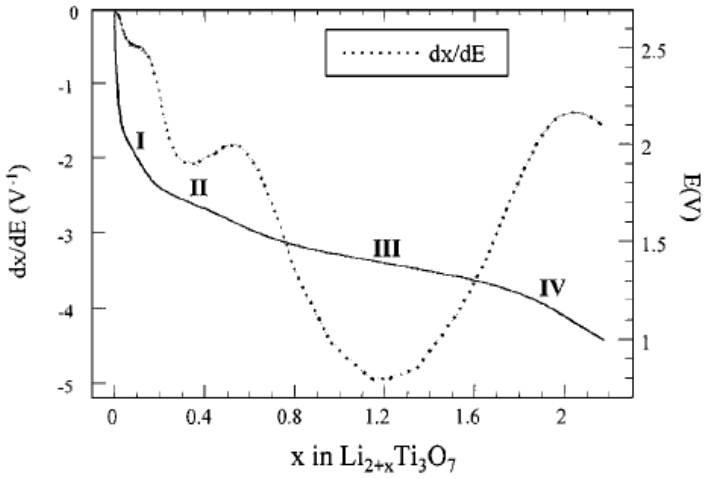


Figure 9 : Courbe galvanostatique de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ et courbe dérivée dx/dE (pointillée) associée.

La succession de deux processus monophasés en début de décharge est expliquée par une mise en ordre des ions lithium au sein de la structure. La région 3 qui correspond à un mécanisme biphasé entre ($Li_{2.6}Ti_3O_7$ et $Li_{3.9}Ti_3O_7$) dépend beaucoup des conditions de synthèse et peut être associée à un nombre de lithium inséré variable. Enfin le dernier processus de solution solide se met en place (région 4) aux alentours de 2 lithium. Ces processus sont associés à une diminution du paramètre a de 1.6%, de c de 1.5% alors que b croit de 2.1%. Globalement le volume décroit de 2% (figure 10). Ces résultats sont aussi à

corréler avec le mode de synthèse de la ramsdellite (voie sol gel et traitement de 24h sous air).

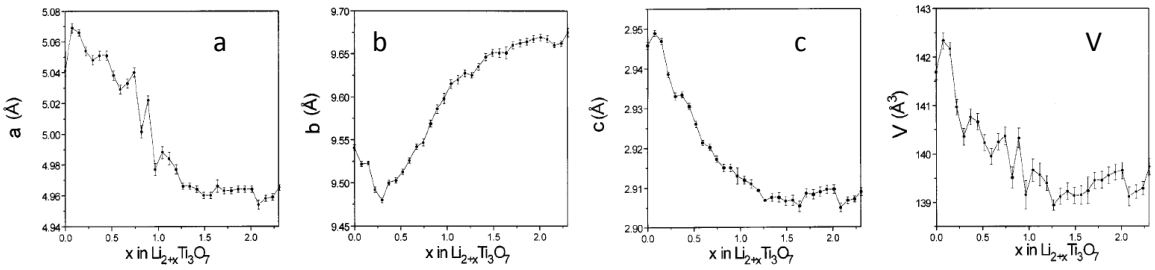


Figure 10 : Evolution des paramètres de maille de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ en cours de cyclage sur la première décharge.

Pour résumer, la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ associe une bonne cyclabilité, corrélée à un mécanisme quasi-monophasé impliquant peu d'expansion volumique (2%), une faible irréversibilité, un cyclage en régime rapide et une sécurité d'emploi. Cependant la capacité en cyclage reste faible. Des améliorations ont été obtenues soit par substitution du titane par des éléments du bloc p (Al, Si…)[78] ou du bloc d (Fe, Ni, Zn…), soit par un coating au carbone en surface des grains.

ii. Approche théorique

Des études théoriques ont été entreprises par la méthode de Monte Carlo sur la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ pour connaitre la phase la plus stable au fur et à mesure de l'insertion de lithium dans les canaux [102], en ne considérant que les interactions de type coulombien (entre le lithium et les sites vacants) puisque :

i) l'insertion du lithium est de type topotactique

ii) $Li_2Ti_3O_7$ a globalement un caractère ionique

La proximité des deux sites de lithium des canaux rendant le calcul de stabilité de phase difficile, un modèle a été fait en positionnant un site unique à équidistance des deux sites précédents. Pour valider la simulation théorique de l'insertion du lithium, des mesures de l'entropie de la réaction en fonction de l'insertion du lithium ont été réalisées et ont montré des valeurs minimales pour xLi= 0.41 et 1.1 à un régime C/20. En revanche, les calculs par méthode de Monte Carlo montrent une stabilité de phase aux alentours de xLi=0.24Li indiquant ainsi la présence d'un réarrangement structural au sein de la structure (figure 11).

Ce réarrangement des ions Li^+ proviendrait des interactions coulombiennes répulsives entre les charges Li^+ au sein des canaux.

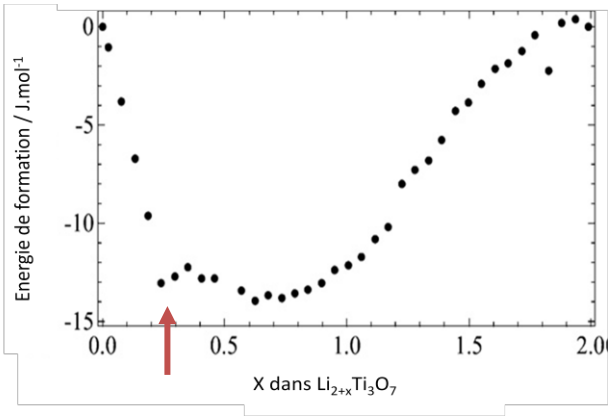


Figure 11 : Variation de l'énergie de formation de la ramsdellite $Li_{2+x}Ti_3O_7$ avec réarrangements structuraux entre le lithium et les sites vacants par simulation de Monte Carlo.

Ces calculs de stabilité de structure ont permis de comprendre les mécanismes observés expérimentalement et de prouver le double réarrangement structural de la phase ramsdellite pendant l'insertion du lithium (figure 12).

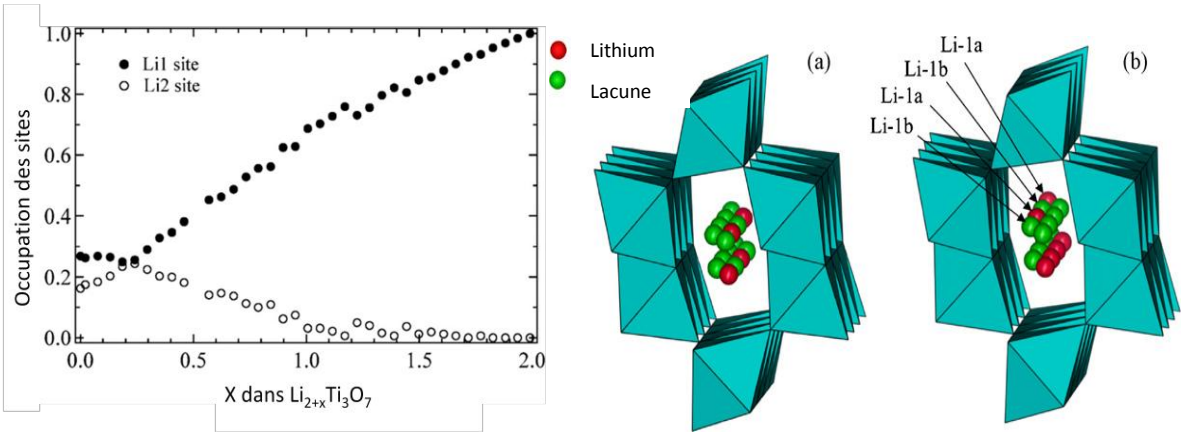


Figure 12 : A gauche, variation des taux d'occupation des sites Li1 et Li2 en fonction du nombre de lithium. A droite, description structurale entre les sites dans les tunnels Li/vacances (a)=0.24 et (b) = 1.1

1.6- Améliorations des performances électrochimiques de la phase ramsdellite

Des études ont été entreprises afin d'améliorer la capacité spécifique en cyclage et la tenue en cyclage de la ramsdellite. Deux axes différents sont encore à l'étude :

- La substitution du titane par des éléments de transition (bloc d) ou encore par des métaux (bloc p). Ces différentes substitutions ont pour but de créer des défauts au sein de la structure pouvant permettre ainsi une amélioration de la capacité, notamment par augmentation ou modification de la taille des canaux.
- Un coating ou enrobage de carbone afin d'améliorer la tenue en cyclage et aussi la capacité spécifique par une augmentation de la conductivité.

i. La substitution Ti/Fe

Dans le but d'améliorer la capacité, le travail de thèse de M. Van Thournout a consisté à substituer une partie du titane par du fer (5% de substitution) afin de stabiliser la structure ramsdellite [56, 78, 94, 103]. Cette substitution a permis d'abaisser la température de synthèse à 950°C [104] et a induit la création de lacunes d'oxygènes dans le réseau. La courbe galvanostatique (Figure 13, b) montre un premier palier qui a été associé à la réduction irréversible du fer, $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$. La capacité spécifique obtenue alors se limite à 110 $mAh.g^{-1}$, par contre la tenue en cyclage du matériau est améliorée.

ii. La bi-substitution Ti/Fe, Ni

Afin d'enlever le palier irréversible induit par la substitution du fer, une bi-substitution du titane par du fer et nickel[103, 105] a été envisagée. Le taux de substitution ne doit pas excéder 5% pour ne pas modifier la structure de la ramsdellite. La courbe électrochimique (figure 13c) montre la disparition quasi-totale du palier irréversible du fer, augmentant ainsi la capacité réversible de la ramsdellite (125 $mAh.g^{-1}$). L'étude par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe a alors montré que les transferts électroniques en cyclage impliquent le fer et le nickel.

iii. La tri-substitution Ti/Fe, Ni, Al

Comme les effets de la substitution sont additifs, l'introduction d'un élément du bloc p permet de renforcer la stabilité du réseau (figure 13d). L'aluminium est d'après Van Thournout [105] le candidat idéal car son électronégativité lui permet de renforcer le caractère covalent des liaisons avec l'oxygène. L'apport de la tri-substitution Fe, Ni, Al a

permis i) de stabiliser les canaux en les redressant corrélativement ii) d'insérer plus de lithium et d'augmenter les capacités spécifiques aux alentours de 135 $mAh.g^{-1}$ et iii) d'avoir une tenue en cyclage améliorée.

L'autre voie d'amélioration des propriétés électrochimiques de la ramsdellite est le coating ou enrobage des particules avec du carbone. Cette technique qui permet d'augmenter la conductivité permet des améliorations en cyclage du matériau.

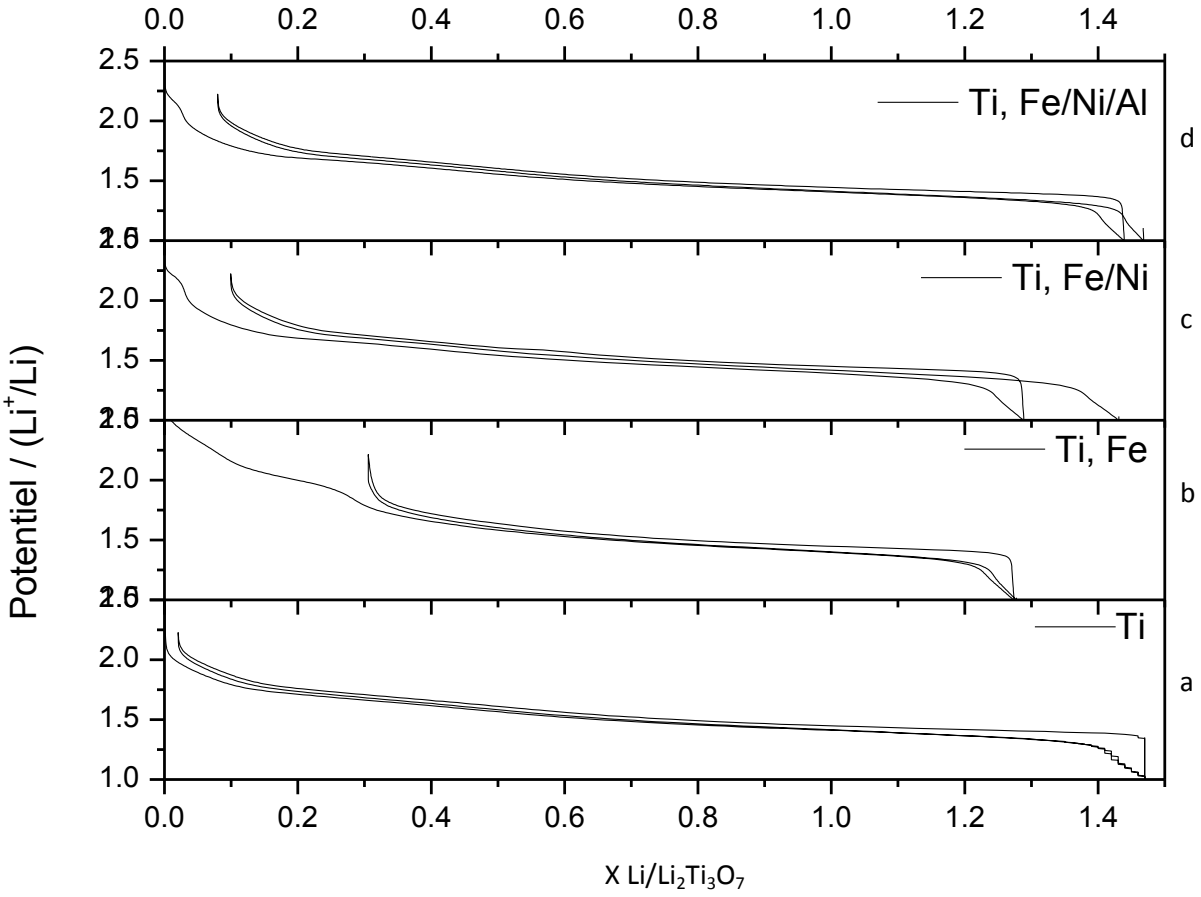


Figure 13 : Courbes galvanostatiques (C/10) de la ramsdellite (a) en fonction des différentes substitutions du titane, par du fer (b), du fer/nickel (c) et fer/nickel/aluminium (d).

iv. Le "coating"

L'étude menée par Jie Shu [106] consiste à enrober les particules de ramsdellite avec du carbone. La source de carbone est du saccharose mixé dans une solution d'eau et d'éthanol. Si les résultats de cette technique semblent prometteurs sur la phase spinelle $Li_4Ti_5O_{12}$, les améliorations sur la ramsdellite sont moins significatives puisque seule la tenue en cyclage en est améliorée.

v. La nanostructuration

L'utilisation de matériaux nanostructurés [107] comme électrode négative (essentiellement pour les formes TiO_2) peut améliorer considérablement les performances de cyclage en régimes rapides[108, 109]. L'impact de la morphologie sur les performances des titanates a été démontré notamment à travers des études sur TiO_2 nanostructuré. Diminuer la taille de particules de TiO_2 anatase a permis d'atteindre grâce à une capacité spécifique améliorée [110-114] des capacités réversibles de 210 $mAh.g^{-1}$. La préparation des composites TiO_2/carbone dans des nanotubes [115] [116]a permis d'atteindre des capacités de 170 $mAh.g^{-1}$ pendant plus de 70 cycles.

D'autres tentatives pour améliorer la conductivité ont été réalisées en créant des structures de TiO_2 en nanotubes permettant ainsi d'insérer au centre des ces nanotubes des éléments améliorant la conductivité tel que Ag.[117-119]

Les études de ce type de matériau se sont étendues à la phase rutile, qui était considérée comme un matériau inactif vis-à-vis de l'insertion électrochimique. Cette structuration a permis d'insérer 0,8 mol Li par unité formulaire et de stabiliser la capacité à 160 $mAh.g^{-1}$ durant 50 cycles en C/20 ou de 132 $mAh.g^{-1}$ en C positionnant la phase TiO_2 rutile comme candidat potentiel d'électrode négative de haute puissance.

L'équipe de P.G. Bruce a synthétisé des nanotubes et nanofils de TiO_2 (B) [120, 121] de propriétés électrochimiques améliorées par rapport au matériau micro-structuré. TiO_2 nanofils insère 0,91 Li correspondant à une capacité spécifique de 305 $mAh.g^{-1}$ à un potentiel de 1,6 V vs. Li^+/Li avec conservation de la morphologie nanofilaire.

Des études récentes ont montré que le taux d'impuretés à l'intérieur des nanotubes pouvait engendrer des nanofils de TiO_2 mixte (mélange d'anatase et de TiO_2 (B)) permettant d'atteindre une capacité spécifique de l'ordre de 280 $mAh.g^{-1}$ et ce pendant près de 40 cycles même en cyclage rapide [122].

Il existe de nombreuses phases intermédiaires entre la phase ternaire $Li_2Ti_3O_7$ et la phase binaire TiO_2 toutes deux de structure ramsdellite, avec plus ou moins de lithium dans les canaux. Leur capacité théorique dépend de ce taux de lithium.

Le tableau 3 récapitule les principales phases isotypes de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ susceptibles d'être formées au cours des synthèses de $Li_2Ti_3O_7$.

Phase	Systèmes Cristallins	Groupes d'espaces	Position de Wyckoff	Positions atomiques Atome	x	y	z	Paramètres de maille (Å)
$Li_2Ti_3O_7$	Orthorhombique	Pbnm		O1	0.674	0.274	0.250	
				O2	0.203	0.967	0.250	a=5.018
				Ti	0.968	0.139	0.250	b=9.552
				Li1	0.968	0.139	0.250	c=2.945
				Li2	0.940	0.451	0.250	V=141
				Li3	0.532	0.050	0.250	
$Li_2Ti_3O_7$	Hexagonal	P63/m						a=b=8.78
				-	-	-	-	c=69.86
								V=4663.89
$Li_{0.5}TiO_2$	Orthorhombique	Pbnm	4c	Ti	0.982	0.141	0.250	a= 5.036
			4c	Li	0.943	0.473	0.250	b= 9.648
			4c	O1	0.701	0.280	0.250	c=2.948
			4c	O2	0.200	0.964	0.250	V= 143.2
TiO_2 R	Orthorhombique	Pbnm	4c	Ti	0.935	0.137	0.250	a=4.902
			4c	O1	0.636	0.266	0.250	b= 9.459
			4c	O2	0.208	0.027	0.250	c= 2.958
								V= 137.2

Tableau 3 : Données cristallographiques relatives aux différentes phases du système TiO_2-Li_2O

1.7- Les autres phases voisines

Nous présenterons ici les différentes phases d'oxydes de titane possédant une structure ramsdellite et leur comportement électrochimique vis-à-vis du lithium.

Des recherches récentes ont montré que l'extraction électrochimique de lithium du composé $Li_{0,5}TiO_2$ de structure ramsdellite [92, 123] permet de conserver le réseau d'octaèdres TiO_6 de la structure ramsdellite avec des canaux partiellement vidés : $Li_{0.41}TiO_2$, $Li_{0.16}TiO_2$, $Li_{0.14}TiO_2$ ou encore TiO_2, toutes de structure ramsdellite [124] [124, 125].

Nous allons détailler la phase TiO_2 ramsdellite (à priori la plus intéressante pour l'insertion de lithium). Cette phase isotype de la ramsdellite ($Li_2Ti_3O_7$) cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace Pbnm.

i. Structure de TiO_2 ramsdellite

Ces canaux partiellement vidés sont plus étroits que ceux de $Li_2Ti_3O_7$ (a= 4.902 Å, b= 9.459 Å, c= 2.529 Å) (figure 14). Cependant, ils apparaissent plus accessibles (pour des raisons stériques ou "électroniques") et la capacité spécifique de TiO_2 est proche de la valeur théorique en relation avec la "pseudo-vacance" des sites tétraédriques.

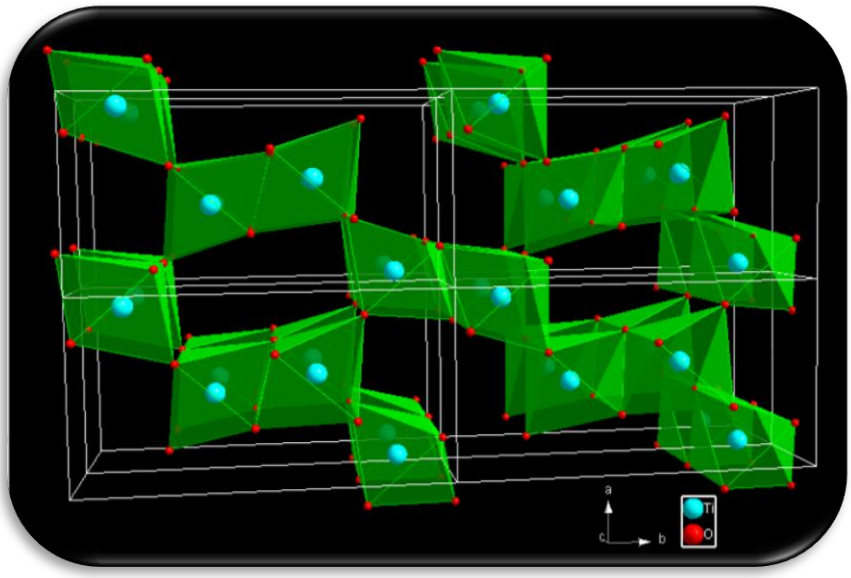


Figure 14 : Structure de TiO_2 ramsdellite

ii. Propriétés et mécanisme électrochimique de TiO_2 ramsdellite

Les sites tétraédriques des canaux permettent l'insertion réversible des atomes de lithium permettant d'atteindre une capacité spécifique de 285 $mAh.g^{-1}$ proche de la valeur théorique (335 $mAh.g^{-1}$). Gover [126] et Garcia-Alvarado [66] ont reporté une capacité spécifique réversible de 300 $mAh.g^{-1}$ au premier cycle chutant à 200 $mAh.g^{-1}$ après 60 cycles. Si l'on regarde maintenant la courbe d'insertion électrochimique de lithium (figure 15), celle-ci présente quelques particularités.

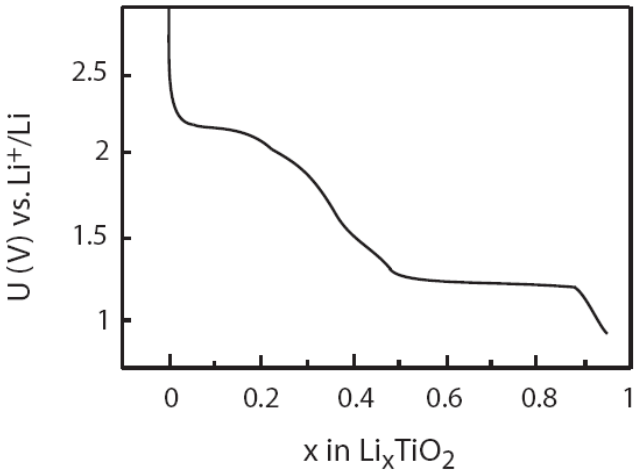


Figure 15 : Courbe électrochimique TiO_2 ramsdellite

On observe deux domaines de potentiel :

- l'intercalation de la première moitié des ions lithium (0.5 Li) est topotactique, à potentiel variable (ΔV=2.5V-1.3 V), ce qui peut limiter son exploitation comme matériau anodique.
- la deuxième partie des lithium réagit selon un processus biphasé à 1.3V.

Ces deux phénomènes correspondent à l'insertion de lithium dans les deux sites (S1&S2) tétraédriques de la structure ramsdellite.

iii. $Li_xTi_4O_8$ de structure ramsdellite ($0 \leq x \leq 4$)

Ces phases de structure ramsdellite, plus riches en titane, ont été mises en évidence par Garcia Alvarado [127] et Akimoto [128]. Elles peuvent accueillir des ions lithium grâce de nouveau à leur structure ouverte de type ramsdellite. La phase la plus étudiée reste la phase

$LiTi_2O_4$ (possédant une structure ramsdellite et spinelle, et un atome de titane à valence mixte), qui permet l'insertion réversible de plus de 2 lithium en régime C/20. Durant l'insertion, deux nouvelles phases sont isolées: $Li_{2.66}Ti_4O_8$ et $Li_3Ti_4O_8$, toutes deux stables thermodynamiquement. En fin de charge, une ramsdellite de maille rétrécie est identifiée (Figure 16).

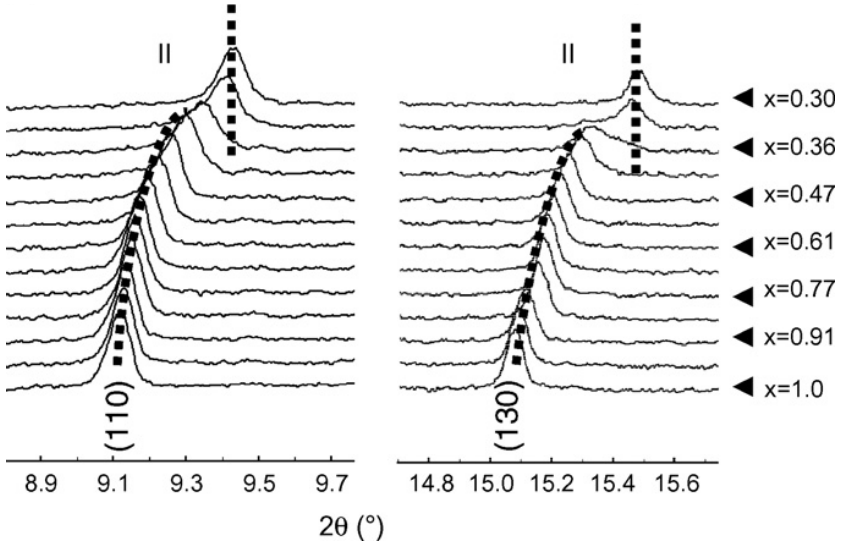


Figure 16 : Evolution des DRX de la ramsdellite $Li_2Ti_4O_8$ pendant la charge.

Les avantages de la ramsdellite en tant que candidat d'électrode négative pour batteries lithium ion sont incontestables, cependant, bien que des améliorations de performances électrochimiques aient été apportées via des modifications structurales, la capacité théorique est loin d'être atteinte. Cet état de l'art de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ et des structures apparentées montre les différentes approches envisagées pour en améliorer la capacité et la tenue en cyclage. S'il est vrai que les améliorations de tailles de particules par nanostructuration permettent d'atteindre de fortes capacités proches de la valeur théorique, les techniques de synthèses restent compliquées et longues. En ce qui concerne les modifications structurales (par substitution), elles permettent de s'affranchir des techniques de synthèses complexes mais elles ne permettent pas d'augmenter de manière significative la capacité spécifique de la ramsdellite. La seule technique d'amélioration encore très peu explorée est l'enrobage (ou coating) des particules par du carbone. Nous avons ainsi choisi d'étudier l'influence de l'introduction de carbone dans la structure ainsi que l'influence des conditions expérimentales (nature du gaz de synthèse, influence du taux de carbone) sur les performances électrochimiques et capacitives de la ramsdellite.

CHAPITRE DEUX

"Rien ne vaut la recherche lorsqu'on veut trouver quelque chose"

J.R.R. Tolkien

Avant de développer les résultats obtenus par modification de formulation d'une ramsdellite, nous allons décrire la synthèse et les performances électrochimiques de la phase ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ vis-à-vis du lithium. Ces résultats nous servirons ensuite de référence dans la comparaison avec la ramsdellite modifiée.

Nous détaillerons les méthodes de synthèse et montrerons l'impact des paramètres de synthèse, notamment la nature du gaz, sur la ramsdellite obtenue, et les performances électrochimiques associées.

I- Le composé $Li_2Ti_3O_7$

Nous allons montrer l'influence du gaz de synthèse sur la structure de la ramsdellite synthétisée et notamment, celle :

- d'un gaz léger/lourd (N_2, Ar)
- d'un gaz réducteur (5%) par ajout d'hydrogène au gaz de synthèse (N_2/H_2, Ar/H_2)

1- Description du mode de synthèse de $Li_2Ti_3O_7$

La voie céramique, par mélange tout solide "one pot" a été utilisée pour la synthèse de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$. Les conditions de synthèse pour l'obtention d'un produit pur de texture favorable à l'insertion électrochimique seront détaillées.

1.1- Broyage réactif et mise en ordre des précurseurs

Les matériaux de type ramsdellite ont été préparés par voie céramique à partir d'un mélange de précurseurs solides en quantités stœchiométriques : TiO_2 (UMICORE, 45% Anatase / 55 % rutile, tailles de grains environ 20 µm), Li_2CO_3 (UMICORE, tailles de grains environ 40µm). Le mélange, de masse totale 2 g, subit un broyage fin et homogène dans une jarre en agathe (99.9% SiO_2) (45ml) contenant 4 billes en agathe (15mm de diamètre) dans un broyeur planétaire de laboratoire (Fritsch, Pulvérisette 7) selon les conditions

précédemment établies dans l'étude menée par M. Van Thournout [78] afin d'obtenir des particules homogènes en taille de l'ordre d'une dizaine de µm.

1.2- Le traitement thermique

Le mélange broyé est traité thermiquement dans une nacelle en alumine dans un four tubulaire sous atmosphère contrôlée (Argon U, Argon MHU (5% Hydrogène), Azote ou Azote Hydrogéné (5% d'hydrogène)). La figure 1 résume les étapes successives de cette synthèse.

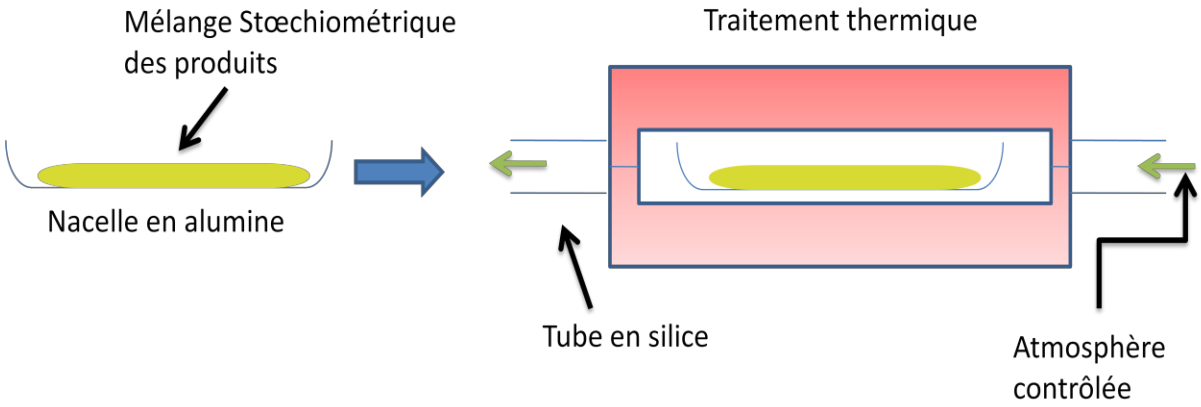


Figure 1 : Schéma d'une synthèse sous atmosphère contrôlée

Un balayage de gaz préalable doit être effectué pendant quelques minutes afin de supprimer toute trace éventuelle d'oxygène avant le début du traitement thermique.

Suivant les résultats de l'étude précédente [78], ce traitement thermique s'effectue en une seule rampe de 20°C/min jusqu'à 980°C, température maintenue pendant 1h30 (Figure 2). Cette voie de synthèse a été réalisée soit :

- ✓ sous air, dans ce cas, le refroidissement se fait rapidement par ouverture du four à la fin du palier thermique
- ✓ sous atmosphère contrôlée (Ar, Ar/H_2, N_2, N_2/H_2), dans ce cas, le refroidissement se fait par ouverture du four tout en conservant le flux d'atmosphère inerte.

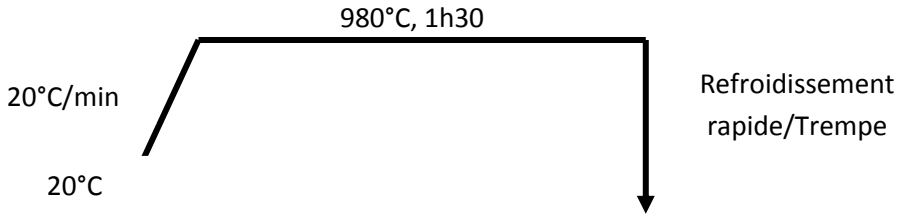


Figure 2 : Schéma de calcination de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$

2- *Caractérisations*

La caractérisation des matériaux a été effectuée par diverses techniques expérimentales : spectroscopie de fluorescence X pour l'analyse élémentaire, diffraction de RX de laboratoire et synchrotron pour l'analyse structurale, microscopie électronique à balayage et à transmission pour la morphologie des matériaux, mesure par ICP du taux de carbone conservé dans l'échantillon, spectroscopie Infrarouge et Raman pour analyser les différentes liaisons chimiques et éventuellement identifier des traces de précurseurs ou nouvelles phases et enfin mesure des surfaces spécifiques par BET.

2.1- Analyse de la composition et de la structure

i. Spectroscopie de fluorescence X

Les mesures par fluorescence X exprimées en pourcentage atomique, montrent la présence de quelques impuretés à l'état de trace (tableau 1).

Ramsdellite	Stœchiométrie de la ramsdellite	Fe(ppm)	Ni(ppm)	Cr(ppm)
1	$Li_2Ti_{2,958}O_7$	498	94	93
2	$Li_2Ti_{2,955}O_7$	519	87	109
3	$Li_2Ti_{2,951}O_7$	488	38	90
4	$Li_2Ti_{2,938}O_7$	517	60	116
5	$Li_2Ti_{2,926}O_7$	525	30	123

Tableau 1 : Dosage chimique élémentaire de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$

Remarque : Après le broyage dans un bol en inox, la poudre peut apparaitre grise probablement du fait d'une micro pollution induite par l'inox du bol et des billes. C'est pourquoi nous utiliserons par la suite un bol en agathe.

Rappelons que Fe, Ni, Al, Cr peuvent être substitués au titane dans le but d'améliorer les performances de la ramsdellite vis-à-vis du lithium *(chapitre I §II.1.6)*, mais dans ce cas là, le pourcentage atomique est bien plus important que ceux rapportés ici.

Ces analyses montrent que la micro pollution est très faible et ne doit pas modifier les propriétés des matériaux (contrairement à la trisubstitution).

ii. Diffractions des Rayons X

Les diffractogrammes de la phase ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ préparée selon le protocole décrit précédemment, sous les différentes atmosphères de gaz (Argon, Argon hydrogéné, Azote, Azote hydrogéné) sont représentés sur la Figure 3 et comparés au diffractogramme de référence $Li_2Ti_3O_7$ préparée sous air (Fiche JCPDS n° 34-0393). Les raies de diffraction de la ramsdellite de référence sont indexées dans le groupe d'espace Pbnm de maille orthorhombique. Aucune autre phase n'a été détectée, quel que soit le gaz de synthèse. La faible largeur de raies témoigne de la bonne cristallinité (tableau 2). Les paramètres de maille et profils de raies ont été déterminés avec le programme Full Prof (méthode Lebail) et comparés aux données issues de la littérature.

	Paramètres affinés			
	a a=5.018	b b=9.552	c c=2.945	FWHM (°)
Ramsd. Air	5.016(2)	9.536(3)	2.946(1)	0.0021(1)
Ramsd. Ar	5.018(2)	9.568(3)	2.947(1)	0.0030(1)
Ramsd. Ar/H_2	5.012(1)	9.528(2)	2.949(2)	0.0019(2)
Ramsd. N_2	5.021(1)	9.561(2)	2.948(1)	0.0012(3)
Ramsd. N_2/H_2	5.018(3)	9.562(2)	2.950(1)	0.0008(1)

Tableau 2 : Paramètres structuraux et largeurs de raies (FWHM) affinés de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ dans les différentes synthèses sous atmosphères contrôlées.

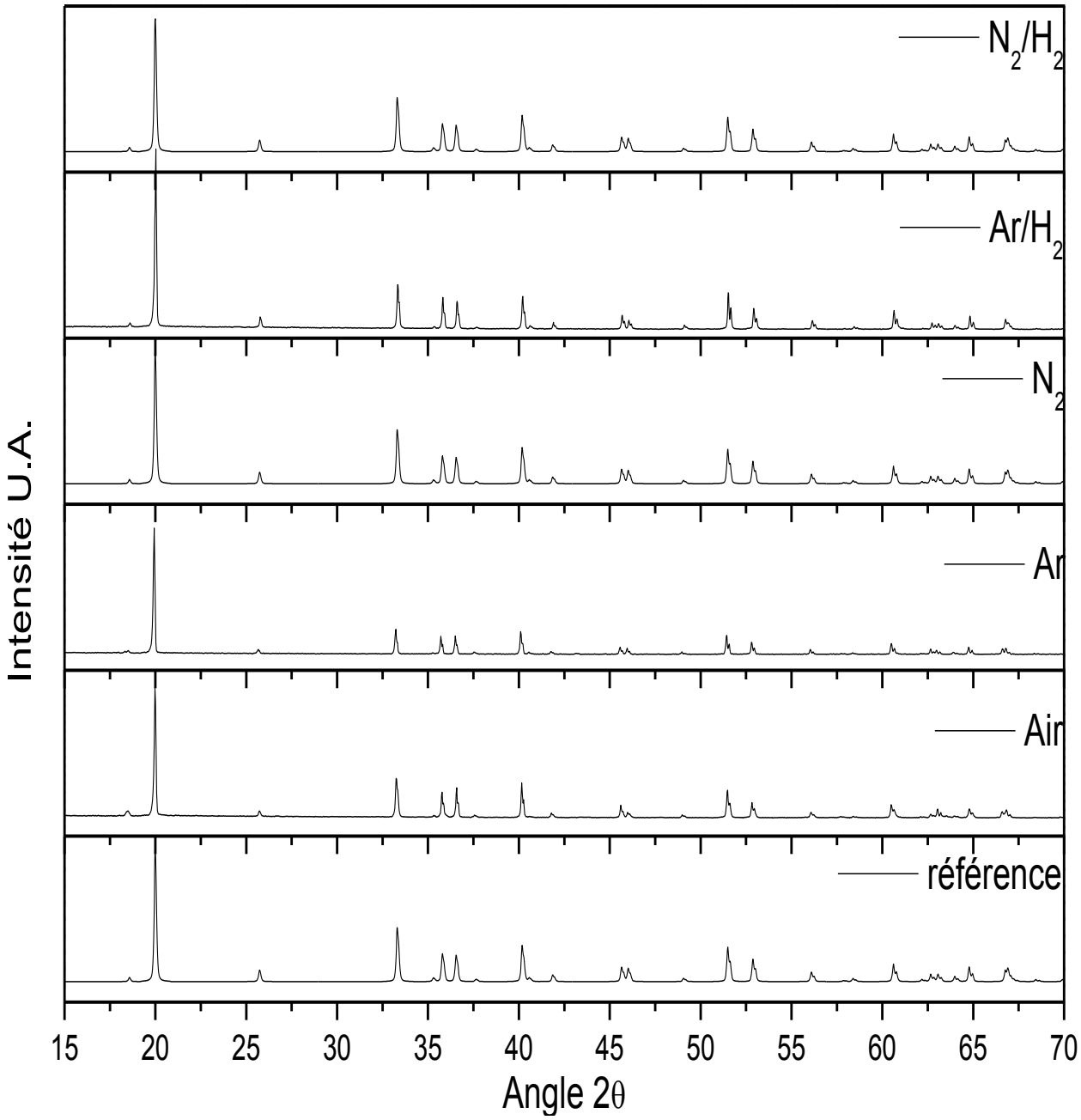


Figure 3 : Comparaison des diffractogrammes de référence (fiche JCPDS n° 34-0393) et expérimentaux (sous différentes atmosphères contrôlées) de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$

iii. Diffractions des Rayons X au synchrotron

Afin d'évaluer les différences structurales induites par l'influence de l'atmosphère de synthèse (modification du réseau cristallin, longueur des liaisons etc…) une série d'affinement Rietveld, (Annexes et tableau 3) à partir des données de diffraction RX du synchrotron de Grenoble (en collaboration avec P. Strobel, Institut Néel) a été entreprise sur les matériaux de type ramsdellite synthétisés sous diverses atmosphères contrôlées (Ar,

Ar/H_2, N_2, N_2/H_2). Bien qu'enregistrées au synchrotron les données n'ont pas permis l'affinement complet de la structure. La faible densité électronique du lithium nécessiterait des données de diffraction de neutrons pour pouvoir affiner les positions atomiques, remplissages des sites et facteurs d'agitation thermique. Pour cette série, ce dernier a été fixé par rapport aux données issues de la littérature.

	$Li_2Ti_3O_7$- Ar					
	x	y	z	Occ.	Wyckoff	Environnement
O1	0.647(3)	0.267(3)	0.250	1.000	4c	Tétraédrique
O2	0.201(5)	0.971(3)	0.250	1.000	4c	Tétraédrique
Ti	0.952(2)	0.138(1)	0.250	0.842	4c	Octaédrique
Li1	0.952(2)	0.138(1)	0.250	0.158	4c	Octaédrique
Li2	0.976(1)	0.425(4)	0.250	0.225	4c	Tétraédrique
Li3	0.519(2)	0.048(6)	0.250	0.219	4c	Tétraédrique
	$Li_2Ti_3O_7$- Ar/H_2					
	x	y	Z	Occ.	Wyckoff	Environnement
O1	0.661(3)	0.269(4)	0.250	1.000	4c	Tétraédrique
O2	0.209(4)	0.969(4)	0.250	1.000	4c	Tétraédrique
Ti	0.959(3)	0.139(2)	0.250	0.835	4c	Octaédrique
Li1	0.959(3)	0.139(2)	0.250	0.165	4c	Octaédrique
Li2	0.922(1)	0.430(6)	0.250	0.215	4c	Tétraédrique
Li3	0.522(2)	0.051(2)	0.250	0.215	4c	Tétraédrique
	$Li_2Ti_3O_7$- N_2					
	x	y	z	Occ.	Wyckoff	Environnement
O1	0.700(1)	0.272(4)	0.250	1.000	4c	Tétraédrique
O2	0.238(2)	0.968(2)	0.250	1.000	4c	Tétraédrique
Ti	0.967(3)	0.137(2)	0.250	0.839	4c	Octaédrique
Li1	0.967(3)	0.137(2)	0.250	0.161	4c	Octaédrique
Li2	0.940(1)	0.451(4)	0.250	0.241	4c	Tétraédrique
Li3	0.518(3)	0.044(3)	0.250	0.317	4c	Tétraédrique
	$Li_2Ti_3O_7$- N_2/H_2					
	x	y	z	Occ.	Wyckoff	Environnement
O1	0.679(3)	0.276(3)	0.250	1.000	4c	Tétraédrique
O2	0.214(3)	0.969(1)	0.250	1.000	4c	Tétraédrique
Ti	0.957(2)	0.138(3)	0.250	0.847	4c	Octaédrique
Li1	0.957(2)	0.138(3)	0.250	0.153	4c	Octaédrique
Li2	0.935(4)	0.456(3)	0.250	0.222	4c	Tétraédrique
Li3	0.521(2)	0.570(2)	0.250	0.214	4c	Tétraédrique
	$Li_2Ti_3O_7$-littérature					
	x	y	z	Occ.	Wyckoff	Environnement
O1	0.674	0.274	0.250	1.000	4c	Tétraédrique
O2	0.203	0.967	0.250	1.000	4c	Tétraédrique
Ti	0.968	0.139	0.250	0.86	4c	Octaédrique
Li1	0.968	0.139	0.250	0.14	4c	Octaédrique
Li2	0.940	0.451	0.250	0.215	4c	Tétraédrique
Li3	0.532	0.050	0.250	0.215	4c	Tétraédrique

Tableau 3 : Affinements structuraux dans le groupe d'espace Pbnm pour 4 échantillons différents de ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ synthétisés sous (Ar, Ar/H_2, N_2, N_2/H_2). Le dernier tableau regroupe les valeurs des positions atomiques trouvées dans la littérature pour la ramsdellite.

Les positions atomiques de la ramsdellite (tableau 3) ne montrent guère de modifications par rapport aux données de la littérature, exceptés les atomes de lithium (Li2, Li3) légèrement déplacés dans leurs sites tétraédriques, et ce, quel que soit le gaz de synthèse.

Pour connaitre la stabilité des échantillons préparés en fonction de la température et les transitions de phases de la structure ramsdellite, une analyse par diffraction des rayons X en température a été entreprise sur l'ensemble des échantillons ramsdellites, afin d'évaluer les modifications de stabilité de phases en fonction de la température induite par le gaz de synthèse.

iv. Diffractions des Rayons X en température

Les expériences ont été réalisées sur une plaque de Platine chauffée sous vide secondaire. Les DRX ont été collectés tous les 200°C jusqu'à 600°C et au delà tous les 50°C jusqu'à 1050°C.

α- A partir de la ramsdellite sous Ar/H_2

Pour la ramsdellite, de 25°C à 750°C tous les pics de diffraction se déplacent vers les bas angles indiquant une expansion du volume de la maille d'environ 10% (Figure 4). Notons que dans le cas de la ramsdellite tridopée aucune variation n'a été mesurée sur la même gamme de température mettant ainsi en évidence une stabilisation structurale due au tridopage.

On note une évolution structurale de la maille ramsdellite jusqu'à 700°C (tableau 4) correspondant à un coefficient de dilatation de $1.42.10^{-4}$ K^{-1}. Au delà de cette température on constate une diminution d'intensité des pics de diffraction de la ramsdellite au profit de ceux de la phase hexagonale et de la phase TiO_2 rutile. Vers 950°C, température de stabilité de la ramsdellite (de référence préparée sous air) orthorhombique, on retrouve essentiellement la phase TiO_2 rutile ainsi que la phase hexagonale pourtant indiquée comme non stable à cette température là dans la littérature (lorsque préparée sous air).

Il semble donc que la ramsdellite synthétisée sous atmosphère Ar/H_2 ne présente pas les mêmes transitions que celles décrites pour la synthèse sous air dans la littérature. Si l'on

se réfère aux études entreprises sur la phase $Li_2Ti_3O_7$ de structure hexagonale, on constate que la synthèse de cette phase ne correspond pas du tout à nos conditions de synthèses, puisque, notamment du Niobium est mis comme élément stabilisateur de structure (*chapitre 1 §II.1.3*). Les conditions différentes de synthèse sont donc très clairement à l'origine des différentes évolutions selon la température. Rappelons ici que dans la littérature il est décrit que les conditions de synthèse peuvent modifier les propriétés structurales en créant par exemple des lacunes en oxygène.

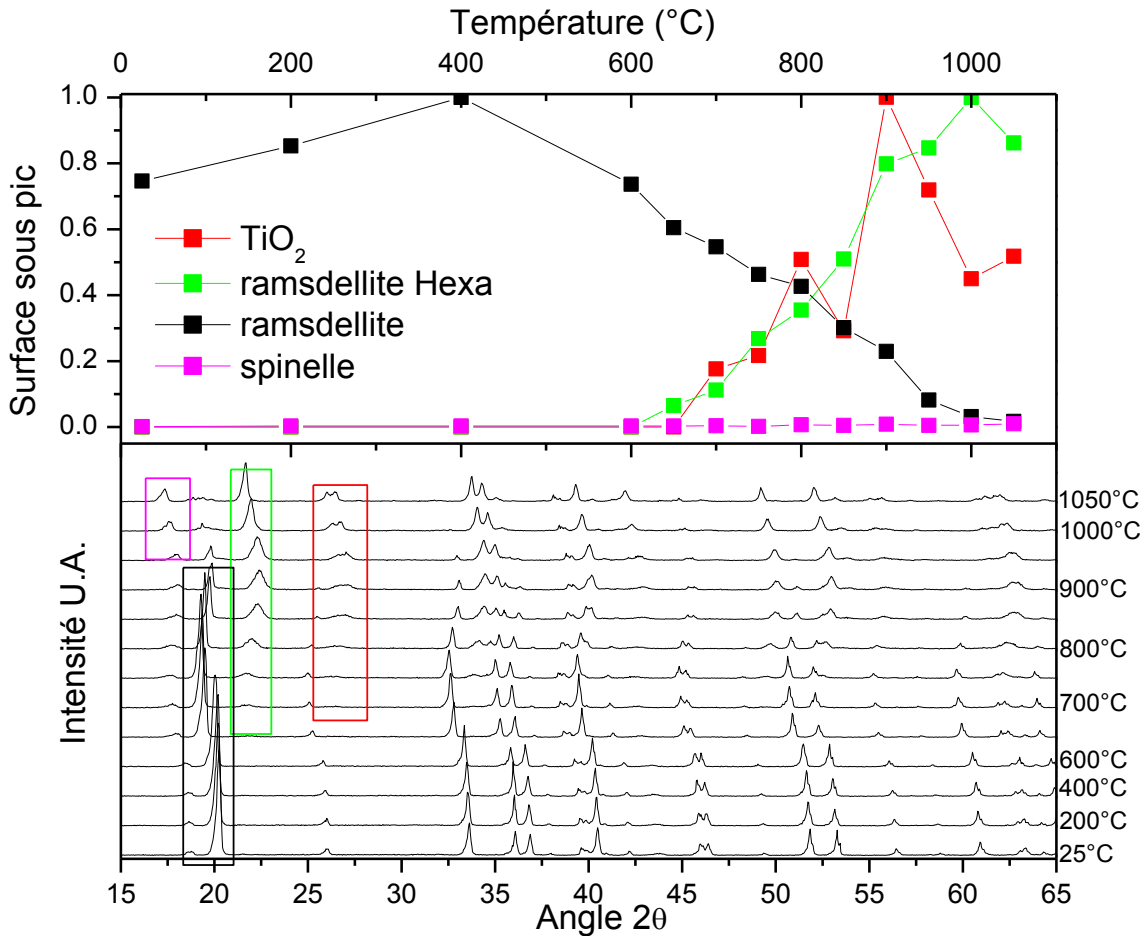


Figure 4 : Diagramme de diffraction des RX en température de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous Ar/H_2 avec le calcul des surfaces des pics principaux des phases en présence (normalisés par rapport au plus intense des diffractogrammes). (En noir, la phase $Li_2Ti_3O_7$ orthorhombique, en vert la phase $Li_2Ti_3O_7$ hexagonale, en rose la phase spinelle $Li_4Ti_5O_{12}$ et en rouge la phase TiO_2 rutile).

	Ramsdellite	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å^3)	σ (K^{-1})
Dilatation de la maille	25°C	5.003(1)	9.527(1)	2.941(1)	140.2(1)	-
	200°C	5.013(4)	9.544(4)	2.944(3)	140.8(2)	$2.44.10^{-5}$
	400°C	5.022(2)	9.560(4)	2.948(1)	141.5(3)	$2.47.10^{-5}$
	600°C	5.052(1)	9.590(1)	2.955(2)	143.2(1)	$3.72.10^{-5}$
Transition de phase avec probable modification de stœchiométrie	650°C	5.233(3)	9.710(1)	2.973(2)	151.1(1)	$1.24.10^{-4}$
	700°C	5.326(1)	9.657(1)	2.987(2)	153.6(3)	$1.42\ 10^{-4}$
	750°C	5.332(3)	9.780(1)	2.983(1)	155.5(3)	$1.50.10^{-4}$
	800°C	5.265(1)	9.617(1)	2.978(1)	150.8(2)	$9.75.10^{-5}$
	850°C	5.151(2)	9.632(2)	2.923(1)	145.0(1)	$4.15.10^{-5}$
	900°C	5.143(1)	9.628(2)	2.910(2)	144.1(1)	$3.18.10^{-5}$

Tableau 4 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température.

ß- A partir des précurseurs de la ramsdellite

Pour aider à la compréhension des modifications structurales induites par le gaz de synthèse sur le matériau ramsdellite, une étude en DRX à partir des précurseurs a été entreprise sous vide secondaire. Cette étude devrait nous permettre également de « retracer » le diagramme de phase TiO_2-Li_2O en un point de composition précis, celui de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$.

Pour l'intégralité des diffractogrammes, nous avons mesuré la surface sous pics (Figure 5). Jusqu'à 500°C, on note peu de différences dans les diffractogrammes, seules les intensités des pics de la phase carbonate de lithium et de la phase TiO_2 anatase diminuent à partir de 350°C. La réaction de ces phases provoque l'apparition de la phase spinelle dès 400°C. Au delà de cette température, les intensités des phases anatase et carbonate diminuent drastiquement et disparaissent vers 600°C : la phase anatase se transforme en phase TiO_2 rutile. A cette température, on voit croitre très rapidement la phase rutile (jusqu'à 800°C) ainsi que la phase spinelle (jusqu'à 900°C). Au delà de cette température de 900°C, la phase spinelle disparait de manière drastique au profit de la phase ramsdellite

stable à partir de 1000°C. Au delà de 1000°C, on assiste à une décroissance en intensité de la phase ramsdellite au bénéfice de la phase rutile. A 1050°C le mélange majoritaire est formé de la ramsdellite et de TiO_2 rutile. La phase ramsdellite ne subit pas d'évolution de volume de maille de 1000°C à 1100°C comme le montre le diagramme de phase Li_2O-TiO_2.

Les transitions observées lors de cette analyse en diffraction des rayons X en température sont en accord avec le diagramme de phase Li_2O – TiO_2 réalisé sous air. La présence d'un mélange TiO_2 rutile et $Li_2Ti_3O_7$ ramsdellite à 1050°C montre d'après le diagramme de phase un léger excès en titane ou plutôt un léger déficit en lithium probablement dû à la transformation d'une partie du carbonate de lithium sous forme de Li_2O et CO_2. Il convient donc dans ce genre de manipulation de travailler avec un léger excès de Li_2CO_3 (10% max) [91].

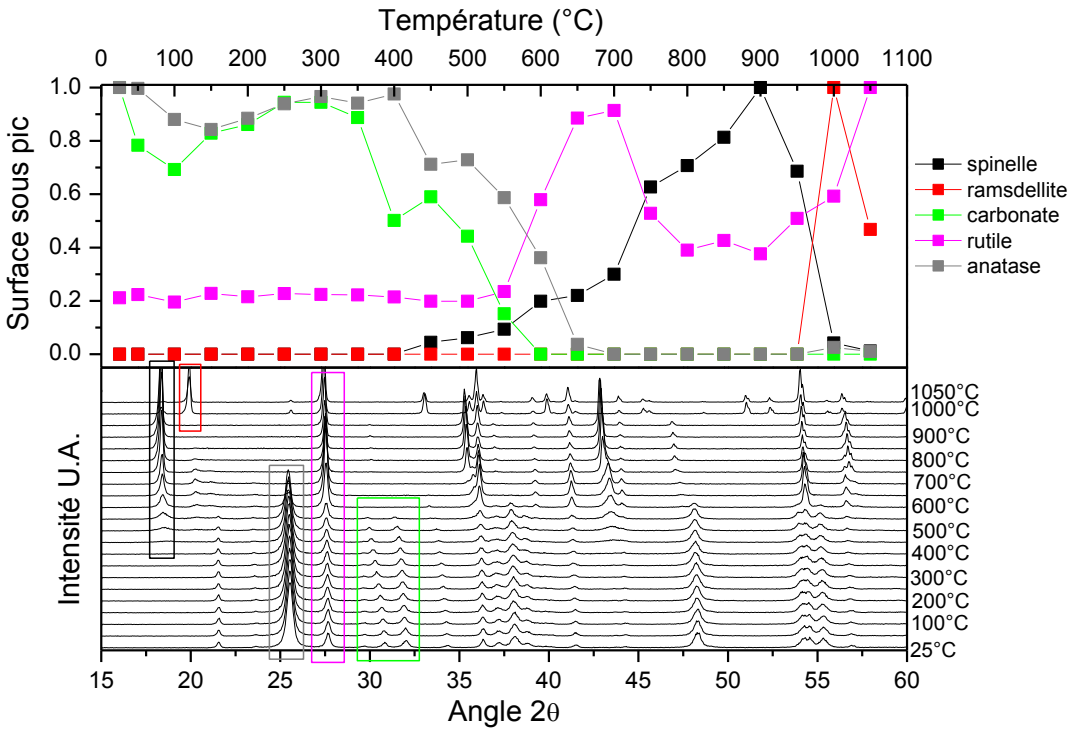


Figure 5 : Diagramme de diffraction des RX en température observé à partir du mélange de précurseurs de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous Ar/H_2 avec le calcul des surfaces sous pic des phases majoritairement en présence.

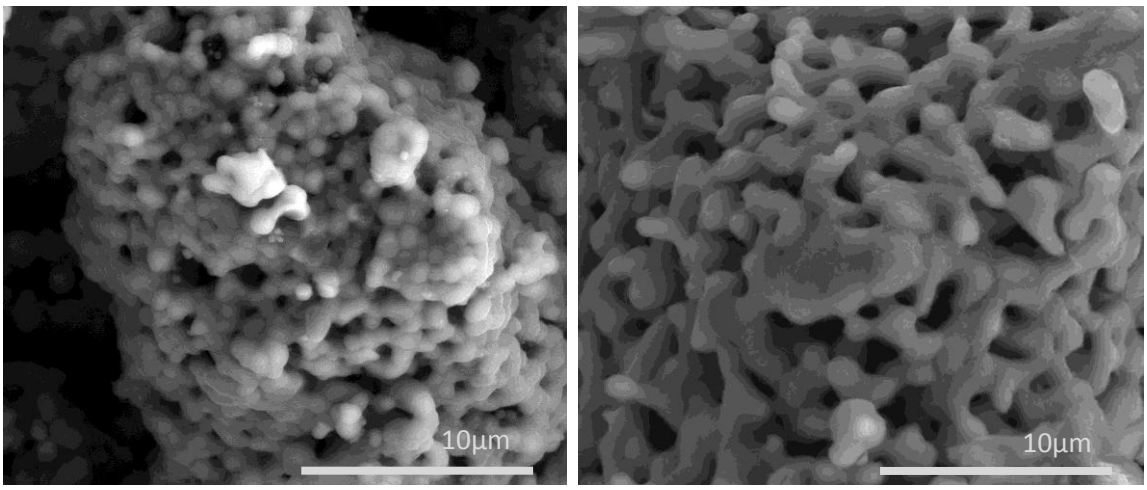
En conclusion, ces analyses structurales montrent non seulement la pureté des produits synthétisés mais aussi leur bonne cristallinité. Très peu de différences sont observées entre nos produits de synthèses sous Ar/H_2 et ceux de la littérature obtenues sous

air. Il nous reste à étudier la texture des matériaux afin de voir si l'utilisation d'une atmosphère inerte au lieu de l'air apporte des modifications morphologiques.

2.2- Texturale

i. Microscope électronique à balayage

Après avoir subi un traitement thermique sous air ou sous différentes atmosphères contrôlées avoisinant les 1000°C suivi d'un refroidissement rapide jusqu'à température ambiante, la ramsdellite présente de grosses particules poreuses de quelques dizaines de µm. On observe en surface des particules bien plus petites de l'ordre du µm.



1 2

Figure 6 : Clichés MEB à différents grossissements (1) pour une ramsdellite synthétisée sous air (2) pour une ramsdellite synthétisée sous Ar/H_2.

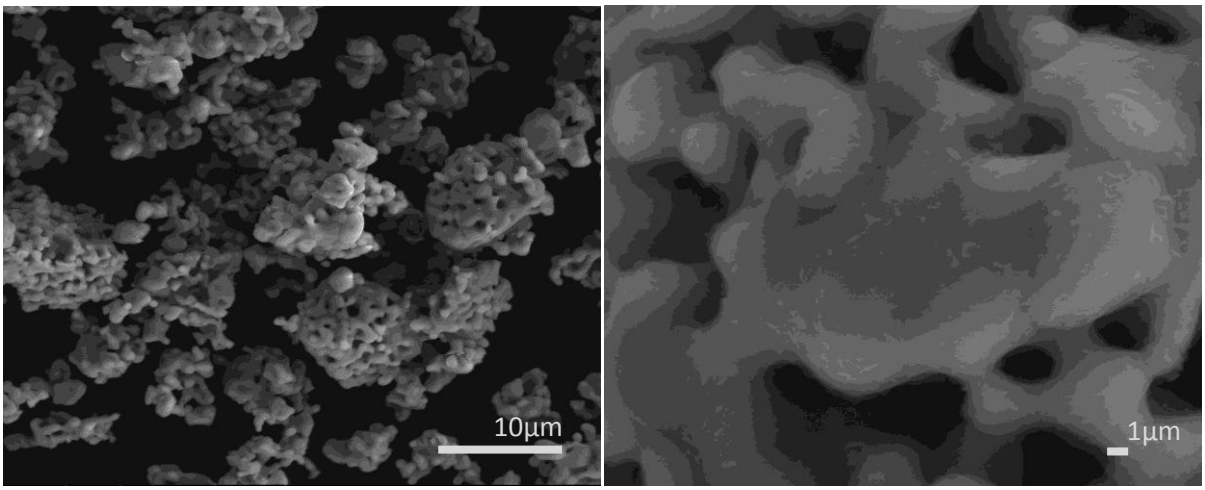


Figure 7 : Clichés MEB de $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous Ar/H_2 à différents grossissements.

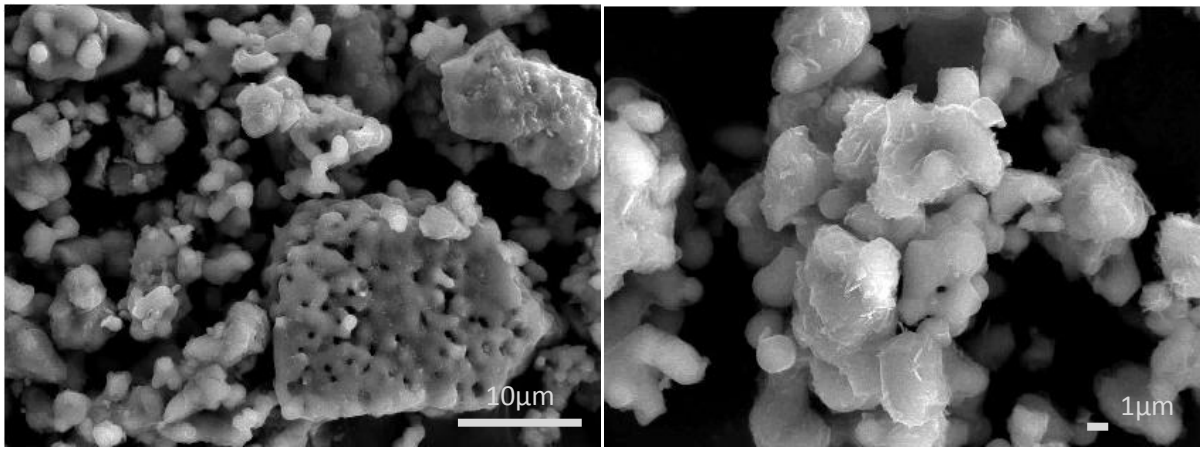


Figure 8 : Clichés MEB de $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous N_2/H_2 à différents grossissements.

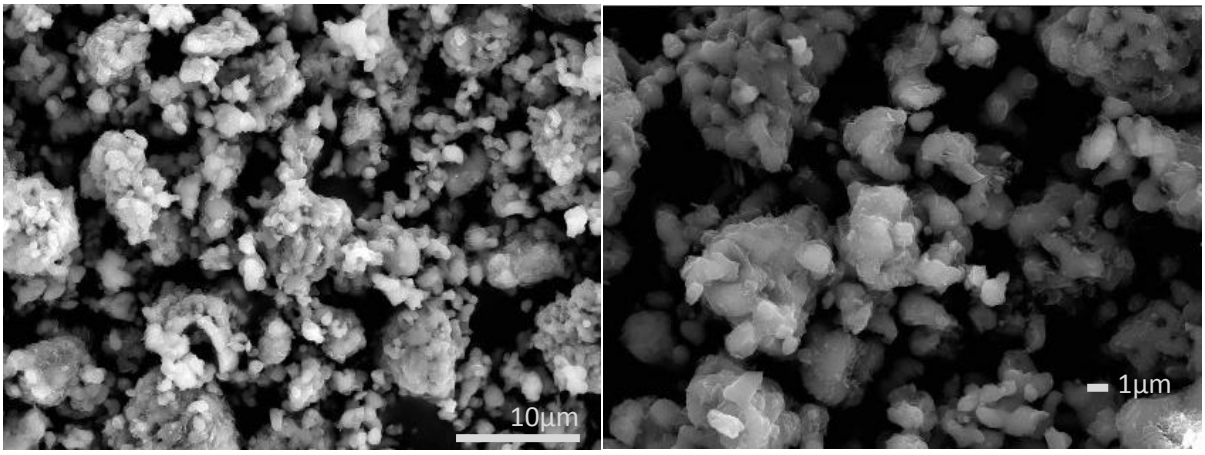


Figure 9 : Clichés MEB de $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous Ar à différents grossissements.

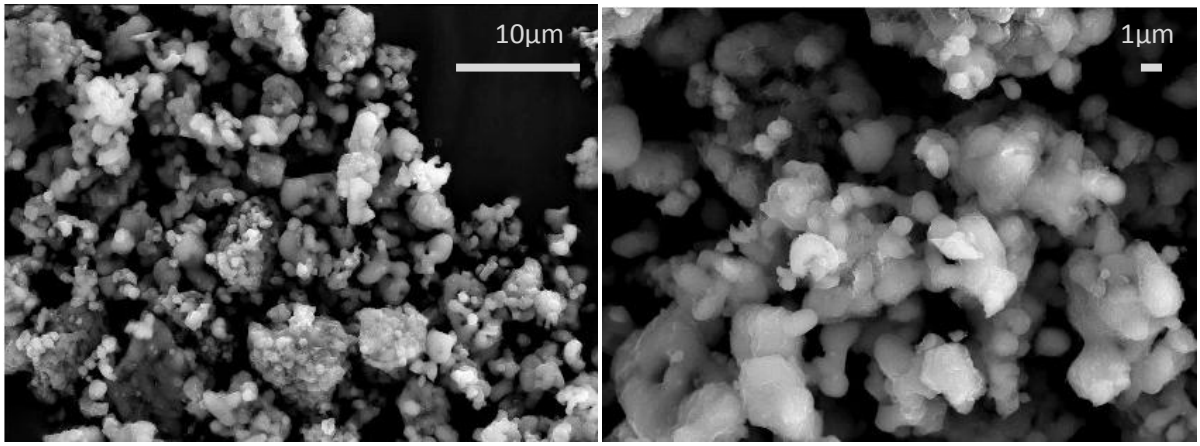


Figure 10 : Clichés MEB de $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous N_2 à différents grossissements.

On observe que des agglomérats de tailles supérieures sont obtenus sous Ar/H_2 et N_2/H_2 par rapport à Ar et N_2 (Figures 6 à 10).

3- *Surfaces spécifiques*

La surface spécifique BET moyenne (du nom de ses auteurs Brunauer, Emmett et Teller) mesurée pour une ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ est reportée dans le tableau 5, sous les différentes atmosphères. Ces valeurs sont proches de celles données dans la littérature (0.26 m^2/g) indiquant ainsi que le gaz de synthèse ne permet pas de créer de la porosité ou des particules plus petites.

Ramsdellite	Surface spécifique (m^2/g)
Air	0.26
Ar	0.25
Ar/H_2	0.27
N_2	0.25
N_2/H_2	0.28

Tableau 5 : Surface spécifique (m^2/g) des ramsdellites $Li_2Ti_3O_7$ synthétisées sous (Ar, Ar/H_2, N_2, N_2/H_2)

L'ensemble des caractérisations structurales et texturales qui ont été effectuées sur les ramsdellites synthétisées sous différentes atmosphères (Air, Ar, Ar/H_2, N_2, N_2/H_2) ne montrent pas de différences flagrantes. D'un point de vue structural, la position des atomes de lithium des sites tétraédriques et leur taux d'occupation sont légèrement modifiés. Des données supplémentaires par diffraction des neutrons seront nécessaires pour aller plus loin dans cette analyse. Les modifications de transition de phases en fonction de la température, observées par rapport aux données de la littérature, sont à corréler aux modes de synthèses différents. Le changement d'atmosphère de synthèse n'a pas d'influence directe sur la texture et la porosité des matériaux obtenus.

Dans le chapitre suivant nous allons étudier les effets d'un agent carboné introduit lors de la synthèse dans la ramsdellite sous les différentes atmosphères contrôlées. L'objectif de cette synthèse est d'augmenter la capacité spécifique et/ou la cyclabilité soit :

- Par introduction de carbone au cœur de la structure, carbone de valence supérieure à celle du lithium, ce qui devrait permettre des modifications structurales et donc une insertion de lithium plus grande lors de l'application en batterie,
- Par dépôt de carbone à la surface des grains ou aux joints de grains, augmentant ainsi la conductivité électronique et donc la cyclabilité et/ou le régime de cyclage.

Les prochains chapitres auront pour but de caractériser le carbone (enrobage ou structural) et d'identifier son influence sur les propriétés électrochimiques de la ramsdellite.

CHAPITRE TROIS

Une condition essentielle de l'hypothese scientifique c'est qu'elle soit aussi probable que possible

Claude Bernard

Cette étude sera réalisée par comparaison des résultats d'analyse de la ramsdellite modifiée avec la ramsdellite de référence décrite au chapitre précédent et ce pour tous les gaz de synthèses utilisés (gaz lourd Ar/gaz léger N_2, apport de l'hydrogène). Pour l'intégralité des mesures nous raisonnerons sur le pourcentage massique de sucrose introduit dans la synthèse.

I- Carbone structural

1- *Conditions de synthèse*

Les conditions de synthèse sont les mêmes que celles décrites au *chapitre précédent (§ I-1)* avec un broyage réactif des précurseurs (15min) en introduisant cette fois ci un agent carboné de la famille des composés carbonés solides à chaînes courtes (p.e. sucrose, saccharose), à chaînes longues (p.e. cellulose, amidon) ou cycliques (p.e. acide ascorbique). Dans cette étude nous nous focaliserons sur les résultats obtenus en utilisant le sucrose. Différents taux d'agent carbonés ont été étudiés (5%, 10%, 15%, 20%, 30% massique). Les traitements thermiques ont été établis en suivant le protocole décrit au *chapitre II § I-1.2,* sous les 4 atmosphères contrôlées.

2- *Dosage du carbone par combustion*

Il est intéressant de savoir quel taux de carbone est conservé après la synthèse avec ajout de carbone. Le traitement thermique à une température proche de 1000°C a pour effet de décomposer les chaines carbonées de l'agent carboné, partiellement ou totalement, sous forme de gaz CO_x et d'eau. Une étude par combustion a été entreprise pour estimer la masse de carbone présente à l'issue de la synthèse. D'après le tableau 1, au maximum 10% massique (voire moins comme nous le verrons dans la suite) de la quantité initiale de sucrose introduit reste dans le produit de synthèse. L'atmosphère d'azote (N_2) ne permet pas de conserver aussi efficacement le carbone que l'atmosphère réductrice Ar/H_2. Les atmosphères réductrices (addition de 5% d'hydrogène) apparaissent plus propices à la conservation du carbone en raison de l'absence d'oxygène.

% massique Sucrose avant synthèse	% massique C après combustion sous Ar	% massique C après combustion sous Ar/H_2	% massique C après combustion sous N_2	% massique C après combustion sous N_2/H_2
5%	-	0.802%	0.284%	-
10%	0.82%	1.085%	0.394%	0.978%
15%	-	1.248%	0.796%	-
20%	-	1.454%	1.361%	-
30%	-	3.797%	2.053%	-
40%	-	5.241%	3.762%	-

Tableau 1 : Taux de carbone obtenu par combustion du carbone

Nous allons maintenant essayer de caractériser et de déterminer la nature de ce carbone et de le localiser dans, ou à l'extérieur de la structure de la ramsdellite.

3- *Analyse structurale par diffraction des rayons X*

3.1- En fonction du taux d'agent hydrocarboné

Les analyses par diffraction des rayons X ont été entreprises sur deux séries de ramsdellites synthétisées soit:

- ✓ Sous atmosphère contrôlée Ar/H_2
- ✓ Sous atmosphère contrôlée N_2

Pour les autres atmosphères, seuls deux pourcentages de sucrose ont été testés (0% et 10% massique).

i. Sous atmosphère contrôlée de Ar/H_2

Dans le tableau 2 sont reportés les paramètres et le volume de maille de la ramsdellite calculés pour les synthèses à différents taux de sucrose.

FORMULE	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)	impuretés
5%	5.007(1)	9.530(1)	2.946(1)	140.5(1)	
10%	5.070(1)	9.471(1)	2.934(1)	140.8(1)	$Li_4Ti_5O_{12}$
15%	5.071(1)	9.538(1)	2.944(1)	141.1(1)	$Li_4Ti_5O_{12}$
20%	5.075(1)	9.519(1)	2.939(1)	142.0(1)	$Li_4Ti_5O_{12}$
30%	5.073(1)	9.495(1)	2.937(1)	141.5(2)	$Li_4Ti_5O_{12}$
Ref 0% AC	5.018	9.552	2.945	141.2	

Tableau 2 : Affinement des paramètres de maille de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous Ar/H_2. (AC = Agent carboné)

Nous constatons (figure 1) en augmentant le pourcentage de carbone, l'apparition croissante de pics attribuables à une phase de structure cubique de type spinelle $Li_4Ti_5O_{12}$.

Les affinements par la méthode de Rietveld des différentes phases en présence confirment que plus le taux de carbone augmente dans la synthèse (>10%) plus la proportion de la phase spinelle (flèche rouge) est importante dans le mélange et ce quels que soient les traitements thermiques réalisés afin d'éliminer celle-ci. La présence de spinelle (phase plus riche en lithium que la phase ramsdellite) en pourcentage croissant implique que la stœchiométrie de la ramsdellite évolue, probablement à la baisse pour le lithium.

De plus, une évolution des paramètres de maille est observée en fonction du taux de sucrose introduit lors de la synthèse sous Ar/H_2 : contraction des paramètres a et b (paramètres contrôlant la taille des canaux), jusqu'à 10% de sucrose, (fig. 2), puis, au delà de 10% de sucrose, « dilatation » des canaux et ce jusqu'à 30% de sucrose (paramètres a et b). Le paramètre c est le moins modifié.

La délithiation de la ramsdellite lorsque le taux de carbone augmente, associée aux variations de paramètres de maille, permet de supposer que le carbone est entré dans la structure dont la formulation serait alors $Li_{2.28-4c}C_cTi_{3.43}O_8$ (si l'on considère le degré d'oxydation du titane fixe).

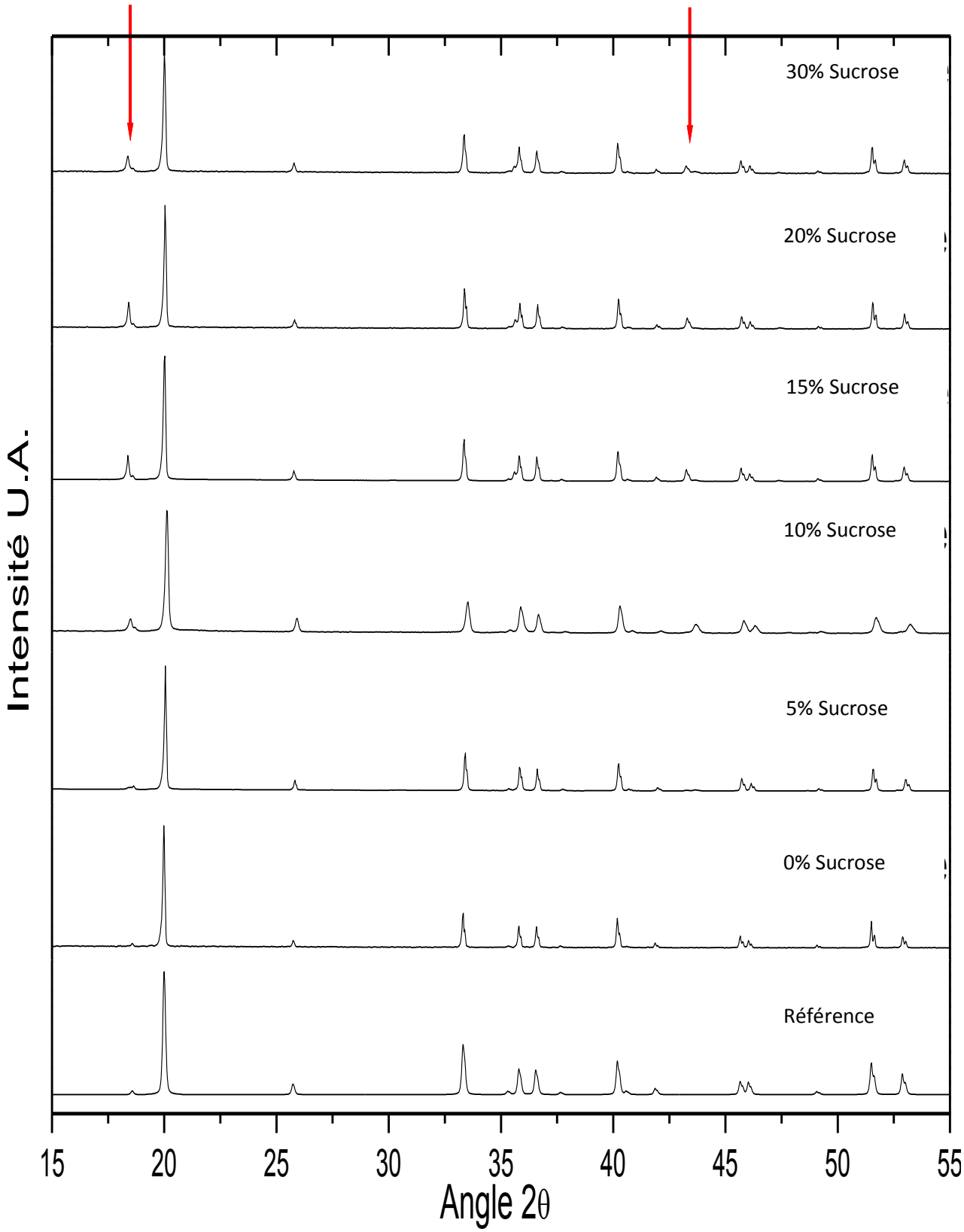


Figure 1 : Comparaison entre les diffractogrammes de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ de la fiche JCPDS N°34-0393 et obtenus sous atmosphère contrôlée de Ar/H_2 à différents taux de sucrose introduit dans la synthèse.

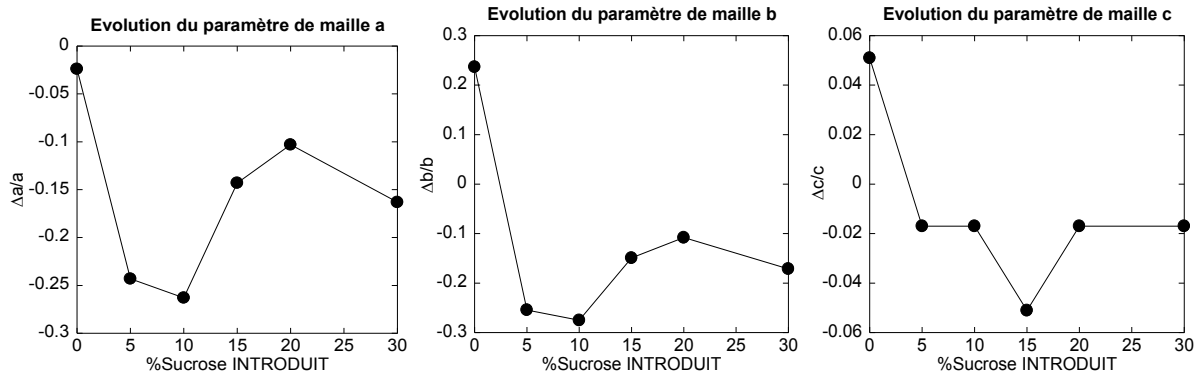


Figure 2 : Evolution des paramètres de mailles de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sous atmosphère contrôlée de Ar/H_2 en fonction du taux de sucrose.

Des affinements structuraux à partir des données par diffraction des rayons X au synchrotron de Grenoble ont été réalisés pour décrire précisément les composites formés. Les résultats seront présentés dans *ce chapitre § I-3.3*.3.

Afin d'évaluer l'impact du gaz de synthèse sur le matériau préparé, nous avons réalisé le même protocole sous azote.

ii. Sous atmosphère contrôlée de N_2

L'analyse des ramsdellites $Li_2Ti_3O_7$/carbone synthétisées sous atmosphère contrôlée d'azote montre la présence d'une phase spinelle, d'une phase inconnue (pic à 44°, vraisemblablement attribuable à Li_2TiO_3 (fiche JCPDS N°08-0249). La présence d'une phase rutile est observée pour des taux de sucrose supérieurs à 10% (figure 3).

Dans le tableau 3, nous avons reporté les paramètres et volume de maille calculés pour la ramsdellite pour les différentes compositions synthétisées.

FORMULE	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)	impuretés
5%AC	5.018(2)	9.551(2)	2.945(1)	141.1(2)	
10%AC	5.016(1)	9.553(3)	2.944(1)	141.1(1)	$Li_4Ti_5O_{12}$ TiO_2
15%AC	5.017(2)	9.551(2)	2.939(1)	140.8(3)	$Li_4Ti_5O_{12}$ TiO_2
20%AC	5.018(1)	9.549(1)	2.947(2)	141.2(2)	$Li_4Ti_5O_{12}$ TiO_2 Li_2TiO_3
30%AC	5.012(1)	9.559(1)	2.944(1)	141.0(1)	$Li_4Ti_5O_{12}$ TiO_2 Li_2TiO_3

Tableau 3 : Affinement des paramètres de maille de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sousN_2 (AC=Agent Carboné).

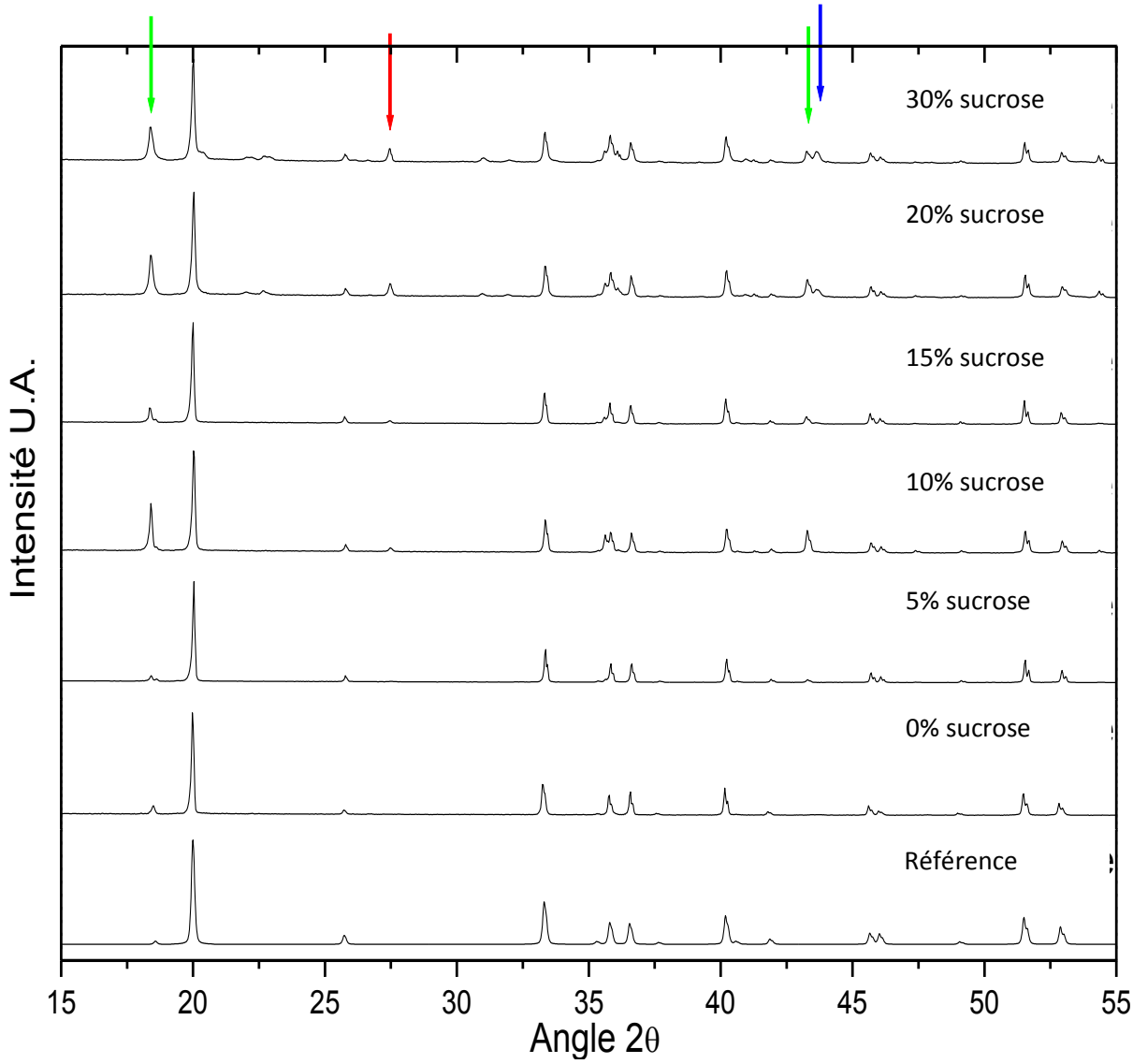


Figure 3 : Comparaison entre les diffractogrammes de référence et expérimentaux sous atmosphère contrôlée de N_2 de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ en fonction du sucrose introduit dans la synthèse (les flèches vertes symbolisent le spinelle, les flèches rouges TiO_2 rutile, les flèches bleues, la phase inconnue).

Sous atmosphère contrôlée de N_2, la maille ne semble pas être modifiée, on ne note pas d'évolution des paramètres de maille. Rappelons ici que le taux de conservation du carbone est 3 fois inférieur dans la ramsdellite synthétisée sous N_2 que dans la ramsdellite synthétisée sous Ar/H_2.

La présence de spinelle et de rutile dans la ramsdellite synthétisée sous N_2 peut être due:

- Soit à un refroidissement trop lent et qui permet la décomposition classique de la ramsdellite, phase métastable, en deux phase stables : le spinelle $Li_4Ti_5O_{12}$ et le TiO_2 rutile;
- Soit la température de synthèse fixée à 985°C n'est pas suffisamment haute pour permettre un écart de température suffisant lors de la trempe.

Afin de s'affranchir de la présence de TiO_2 rutile, une synthèse à plus haute température sous N_2 a été réalisée. La synthèse à 1020°C, montre un diffractogramme de RX exempt de TiO_2 rutile. Néanmoins le dosage ne montre pas une meilleure conservation de carbone.

Contrairement à l'atmosphère contrôlée Ar/H_2, Il semble donc que l'atmosphère contrôlée N_2 soit peu propice à "l'insertion" de carbone dans la ramsdellite ; seule une faible quantité de carbone est conservée et la maille n'est pas modifiée quel que soit le taux d'agent carboné introduit dans la synthèse.

Afin de montrer l'influence de la nature du gaz (léger/lourd), mais aussi de savoir si l'hydrogène, en créant une atmosphère réductrice, influence les propriétés structurales de la ramsdellite, nous avons testé deux autres atmosphères Ar et N_2/H_2.

3.2- Comparaison des 4 atmosphères de synthèses

Pour les ramsdellites synthétisées sous Ar, le taux de carbone conservé est bien inférieur à celui mesuré dans les ramsdellites synthétisées sous Ar/H_2.

Les analyses en diffraction des rayons X montrent dans un premier temps une ramsdellite classique $Li_2Ti_3O_7$ sans impureté (Figure 4). Pourtant la largeur et la forme des raies de diffraction laissent penser à un dédoublement de la phase ramsdellite, visible dans le diffractogramme de la synthèse avec carbone (10% d'agent carboné) aux grands angles et confirmé pour l'échantillon avec 20% de sucrose introduit.

Le dédoublement des pics de la phase ramsdellite a été précédemment rencontré dans le diffractogramme des ramsdellites trisubstituées [129] synthétisées sous atmosphère contrôlée d'Ar/H_2 avec ajout d'agent hydrocarboné. Les deux phases avaient été identifiées comme deux ramsdellites de lithiation légèrement différentes, dont une appauvrie en lithium assimilée à une structure très proche de la structure de TiO_2 ramsdellite (*chapitre I § II.1.7*). On pourrait se retrouver dans une situation identique avec la présence de la ramsdellite enrichie en lithium et d'une phase de structure ramsdellite pauvre en lithium, telle que TiO_2 ramsdellite, de maille sensiblement plus petite.

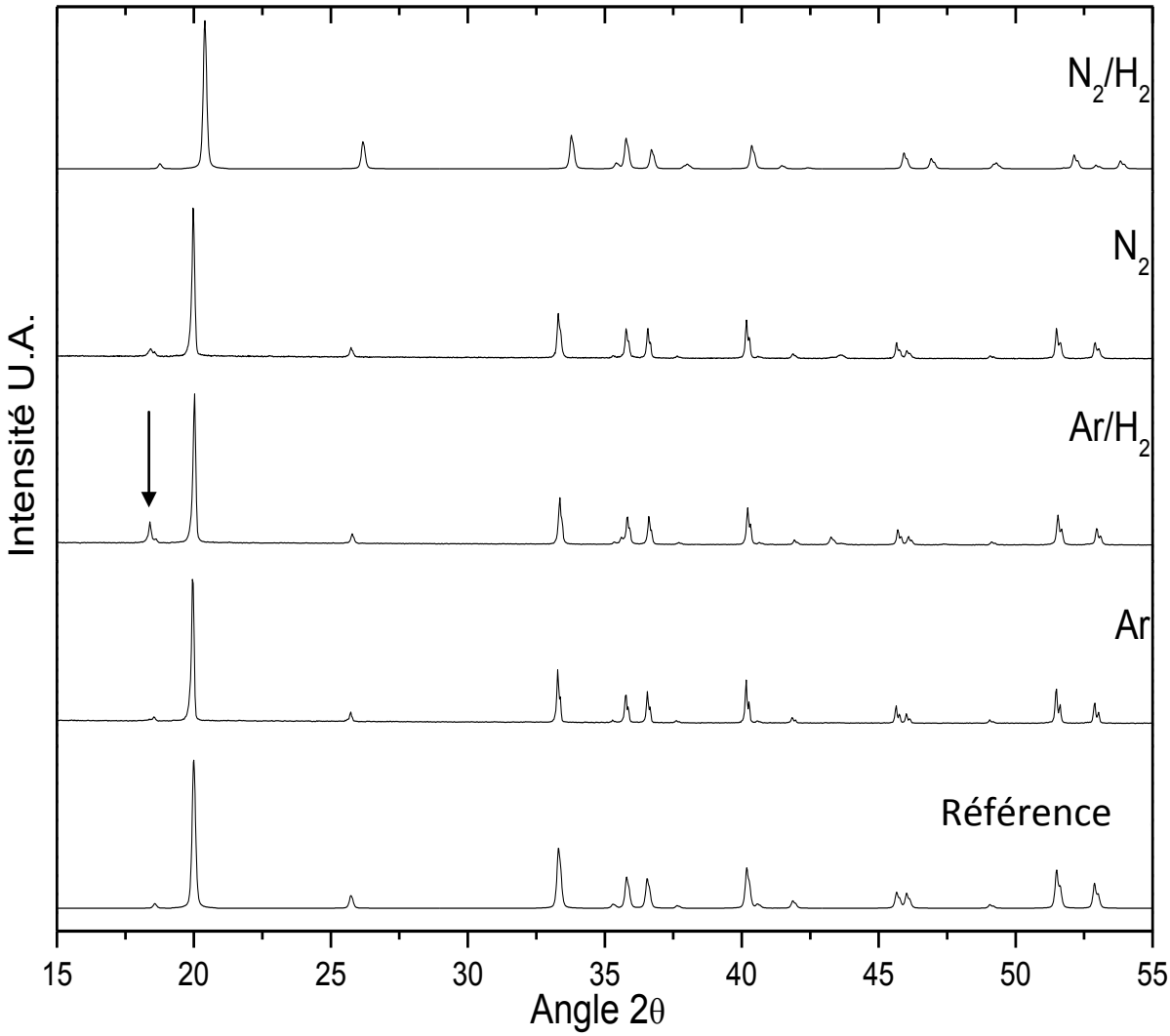


Figure 4 : Comparaison des diffractogrammes de référence et expérimentaux avec 10% d'agent hydrocarboné sous 4 atmosphères contrôlées différentes. La flèche symbolise la phase spinelle

Une autre atmosphère (N_2/H_2) a été testée avec ajout d'hydrogène afin de vérifier le rôle de l'atmosphère réductrice sur la ramsdellite. Contrairement aux autres synthèses sous

N_2 ou encore sous Ar/H_2, le diffractogramme des synthèses sous N_2/H_2 montre la présence majoritaire de TiO_2 ramsdellite ou de phases voisines en stœchiométrie, $Li_{0.41}TiO_2$, $Li_{0.14}TiO_2$ ou $Li_{0.16}TiO_2$ [66, 124]. Li_2TiO_3 est systématiquement observée en impuretés pour des synthèses à faibles taux d'agent carboné. Les dosages par combustion du carbone montrent des valeurs différentes de celles obtenues pour les synthèses sous N_2, avec des taux de carbone dosés compris entre 0.8%-1%, se rapprochant de ceux mesurés pour les synthèses sous Ar/H_2.

3.3- Analyse structurale en diffraction des Rayons X synchrotron

Afin de connaitre la structure des phases constituants les différents composites (compositions, répartition cationique, remplissage de sites …), des échantillons des différentes poudres ont été enregistrés par diffraction des RX synchrotron de Grenoble par M. Strobel. Des affinements structuraux ont été entrepris à l'aide du logiciel Full Prof sur les différents composites obtenus sous les différentes atmosphères afin de comprendre les différentes évolutions structurales par rapport aux ramsdellites de référence sans carbone décrites au chapitre précédent.

i. Ramsdellite avec 10% de sucrose sous atmosphère contrôlée de Ar

L'ensemble des diffractogrammes est reporté en annexe.

Bien que les données synchrotron soient de haute qualité, l'affinement des atomes légers avec de faibles densités électroniques tels que le lithium ou le carbone reste problématique et seule la diffraction des neutrons pourrait résoudre ce problème. Dans l'ensemble des affinements qui vont suivre, seuls les paramètres apparaissant avec une erreur relative ont été affinés, les autres ont été fixés avec des valeurs issues de la littérature.

	a	b	c	V	FWHM
Ramsdellite littérature	5.0182	9.5523	2.9455	141.2	-
$Li_2Ti_3O_7$-0%	5.022(1)	9.569(5)	2.951(2)	141.8(2)	0.0029 (1)
$Li_2Ti_3O_7$-10%	5.020(1)	9.557(3)	2.948(1)	141.4(3)	0.0065 (4)

Tableau 4 : Affinement des paramètres de maille de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sous atmosphère contrôlée de Ar

Les paramètres affinés de la ramsdellite avec carbone sont sensiblement plus petits que ceux de la référence (Tableau 4).

N°	Positions de Wyckoff	$Li_2Ti_3O_7$ – Ar – 0% sucrose				
A			x	y	z	Occ.
	4c	O1	0.647(3)	0.267(3)	0.250	1.000
	4c	O2	0.201(5)	0.971(3)	0.250	1.000
	4c	Ti	0.952(2)	0.138(1)	0.250	0.842
	4c	Li1	0.952(2)	0.138(1)	0.250	0.155
	4c	Li2	0.976(1)	0.425(4)	0.250	0.225
	4c	Li3	0.519(2)	0.048(6)	0.250	0.219
		$Li_2Ti_3O_7$-Ar-10% sucrose				
B			x	y	z	Occ.
	4c	O1	0.675(1)	0.273(2)	0.250	1.000
	4c	O2	0.224(1)	0.976(1)	0.250	1.000
	4c	Ti	0.961(2)	0.134(3)	0.250	0.818
	4c	Li1	0.961(2)	0.134(3)	0.250	0.132
	4c	Li2	0.940(0)	0.451(0)	0.250	0.199
	4c	Li3	0.477(5)	0.069(2)	0.250	0.213
		$Li_2Ti_3O_7$- Ar – 10% sucrose				
C			x	y	z	Occ.
	4c	O1	0.668(1)	0.275(1)	0.250	1.000
	4c	O2	0.214(4)	0.974(3)	0.250	1.000
	4c	Ti	0.958(3)	0.136(1)	0.250	0.836
	4c	Li1	0.958(3)	0.136(1)	0.250	0.164
	4c	C	0.518(2)	0.0598(4)	0.250	0.153
		$Li_2Ti_3O_7$-Valeur de la littérature				
D			x	y	z	Occ.
	4c	O1	0.6742	0.2744	0.25000	1.000
	4c	O2	0.2030	0.96700	0.25000	1.000
	4c	Ti	0.968	0.13938	0.25000	0.86
	4c	Li1	0.968	0.13938	0.25000	0.14
	4c	Li2	0.94	0.45100	0.25000	0.215
	4c	Li3	0.532	0.0500	0.25000	0.215

Tableau 5 : Positions atomiques de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sous atmosphère contrôlée de Ar (A= sans apport de carbone; B= avec 10% de sucrose, affinement sans carbone; C= avec 10% de sucrose, affinements avec C en 4c (canaux); D=[90])

Lors de l'ajout de carbone, les positions atomiques des lithium en sites tétraédriques (des canaux) subissent des modifications plus importantes que celles des lithium partageant le site octaédrique avec le titane (Tableau 5). Le changement le plus significatif est le taux de remplissage des sites, avec une diminution de 28% des taux d'occupation (par rapport à la ramsdellite de référence) lorsque l'on affine le carbone dans le site 4c des canaux (modèle C)

et corrélativement un meilleur facteur R_{bragg} (R=5.62 avec le lithium; R= 5.12 avec le carbone) est obtenu.

ii. Ramsdellite avec 10% de carbone sous atmosphère contrôlée de Ar/H_2

Le volume de la maille de l'échantillon avec carbone apparait sensiblement diminué et les raies sensiblement plus larges (Tableau 6).

	a	b	c	V	FMHW
Ramsdellite littérature	5.0182	9.5523	2.9455	141.2	-
$Li_2Ti_3O_7$-0%	5.012(1)	9.529(1)	2.950(2)	141.0(2)	0.0019
$Li_2Ti_3O_7$-10%	5.014(1)	9.532(5)	2.948(1)	140.0(1)	0.0047

Tableau 6 : Affinement des paramètres de maille de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sous atmosphère contrôlée de Ar/H_2

Le tableau 7, récapitulatif des affinements de positions atomiques et taux d'occupation, montre que la présence de carbone modifie sensiblement les positions atomiques des ions lithium en sites tétraédriques, ainsi que leur taux de remplissage qui sont de fait plus faibles (modèle B).

Deux types d'affinements ont été réalisés en remplaçant totalement le lithium des canaux par du carbone (en site 4c) (C), ou partiellement par l'occupation d'un site sur deux (D). Dans les deux cas, une amélioration du facteur de Bragg est constatée, le meilleur étant obtenu pour l'occupation d'un site sur deux (D).

N°	Positions de Wyckoff	$Li_2Ti_3O_7$ - ArH_2 – 0% sucrose				
			x	y	z	Occ.
A	4c	O1	0.661(3)	0.269(4)	0.250	1.000
	4c	O2	0.209(4)	0.969(4)	0.250	1.000
	4c	Ti	0.959(3)	0.139(2)	0.250	0.835
	4c	Li1	0.959(3)	0.139(2)	0.250	0.165
	4c	Li2	0.922(1)	0.430(6)	0.250	0.215
	4c	Li3	0.522(2)	0.051(2)	0.250	0.215
		$Li_2Ti_3O_7$-ArH_2-10% sucrose				
			x	y	z	Occ.
B	4c	O1	0.661(2)	0.269(2)	0.250	1.000
	4c	O2	0.213(2)	0.976(1)	0.250	1.000
	4c	Ti	0.955(4)	0.140(4)	0.250	0.857
	4c	Li1	0.955(4)	0.140(4)	0.250	0.143
	4c	Li2	0.964(1)	0.416(2)	0.250	0.187
	4c	Li3	0.488(3)	0.056(3)	0.250	0.202
		$Li_2Ti_3O_7$-ArH_2-10% sucrose				
			x	y	z	Occ.
C	4c	O1	0.661(2)	0.269(2)	0.250	1.000
	4c	O2	0.213(2)	0.976(1)	0.250	1.000
	4c	Ti	0.955(4)	0.140(4)	0.250	0.857
	4c	Li1	0.955(4)	0.140(4)	0.250	0.143
	4c	C1	0.957(6)	0.144(2)	0.250	0.079
	4c	C2	0.428(2)	0.068(5)	0.250	0.217
		$Li_2Ti_3O_7$-ArH_2-10% sucrose				
			x	y	z	Occ.
D	4c	O1	0.661(2)	0.269(2)	0.250	1.000
	4c	O2	0.213(2)	0.976(1)	0.250	1.000
	4c	Ti	0.955(4)	0.140(4)	0.250	0.857
	4c	Li1	0.955(4)	0.140(4)	0.250	0.143
	4c	C	0.446 (1)	0.069(5)	0.250	0.188

Tableau 7 : Position atomique de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sous atmosphère contrôlée de Ar/H_2 (A= sans apport de carbone; B= avec 10% de sucrose, affinement sans carbone; C= avec 10% de sucrose, affinements avec C en 4c (canaux); D=[90])

iii. Ramsdellite avec 10% de carbone sous atmosphère contrôlée de N_2/H_2

La maille de la ramsdellite avec ajout de carbone sous N_2/H_2 apparait très modifiée avec notamment des paramètres a et b diminués (Tableau 8). Les profils de raies sont plus larges que ceux de la référence.

	a	b	c	V	FMHW
Ramsdellite littérature	5.0182	9.5523	2.9455	141.2	-
$Li_2Ti_3O_7$-0%	5.018(2)	9.562(2)	2.950(1)	141.5(2)	0.00078 (1)
$Li_2Ti_3O_7$-10%	5.002(2)	9.509(1)	2.949(1)	140.2(1)	0.012(3)

Tableau 8 : Affinement des paramètres de maille de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sous atmosphère contrôlée de N_2/H_2

N°	Positions de Wyckoff	$Li_2Ti_3O_7$ - N_2H_2 - 0% sucrose				
			x	y	z	Occ.
A	4c	O1	0.70005	0.27265	0.250	1.000
	4c	O2	0.23819	0.96812	0.250	1.000
	4c	Ti	0.96778	0.13682	0.250	0.809
	4c	Li1	0.96778	0.13682	0.250	0.134
	4c	Li2	0.94000	0.45100	0.250	0.241
	4c	Li3	0.51835	0.24434	0.250	0.317
		$Li_2Ti_3O_7$ - N_2H_2 - 10% sucrose				
			x	y	z	Occ.
B	4c	O1	0.668(1)	0.264(2)	0.250	1.000
	4c	O2	0.205(2)	0.967(5)	0.250	1.000
	4c	Ti	0.958(4)	0.141(3)	0.250	0.818
	4c	Li1	0.958(4)	0.141(3)	0.250	0.132
	4c	Li2	0.940(2)	0.451(0)	0.250	0.199
	4c	Li3	0.518(2)	0.182(1)	0.250	0.213
		$Li_2Ti_3O_7$ - N_2H_2 - 10% sucrose				
			x	y	z	Occ.
C	4c	O1	0.668(1)	0.264(2)	0.250	1.000
	4c	O2	0.205(2)	0.967(5)	0.250	1.000
	4c	Ti	0.958(4)	0.141(3)	0.250	0.818
	4c	Li1	0.958(4)	0.141(3)	0.250	0.132
	4	C	0.532(4)	0.0742(2)	0.250	0.067
		$Li_2Ti_3O_7$-N_2H_2-10% sucrose				
			x	y	z	Occ.
D	4c	O1	0.659(1)	0.264(2)	0.250	1.000
	4c	O2	0.233(2)	0.976(3)	0.250	1.000
	4c	Ti	0.951(2)	0.134(4)	0.250	0.980
		$Li_2Ti_3O_7$-N_2H_2-10% sucrose				
			x	y	z	Occ.
E	4c	O1	0.659(1)	0.264(2)	0.250	1.000
	4c	O2	0.233(2)	0.976(3)	0.250	1.000
	4c	Ti	0.951(2)	0.134(4)	0.250	0.980
	4c	C	0.514(4)	0.190(3)	0.250	0.033

Tableau 9 : Position atomique de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sous atmosphère contrôlée de N_2/H_2 (A= sans apport de carbone; B= avec 10% de sucrose, affinement sans carbone; C= avec 10% de sucrose, affinements avec C en 4c (canaux); D=avec la structure de TiO_2 ramsdellite, E=avec la structure de TiO_2 ramsdellite et le carbone dans les canaux).

La structure affinée de $Li_2Ti_3O_7$ (10% sucrose) montre des modifications par rapport à la référence, notamment des positions atomiques et taux d'occupation des Li en site tétraédriques (Tableau 9). Différents modèles d'affinements ont été envisagés compte tenu des paramètres de maille observés plus proches de ceux de TiO_2 ramsdellite que de ceux de la ramsdellite de référence (*chapitre I § II.1.7*). Ainsi des affinements structuraux ont été effectués sans atome de lithium dans la structure, avec ou sans carbone dans la structure (E, D), et, un affinement structural avec les atomes de la ramsdellite "classique" avec ou sans carbone dans la structure (C, B).

Le tableau récapitulatif (tableau 9) montre qu'un meilleur facteur de Bragg est obtenu en supprimant les lithium en site tétraédrique, et dans le cas d'une maille type TiO_2 ramsdellite avec carbone.

Pour mieux appréhender les modifications structurales en fonction des quatre atmosphères de synthèse, nous avons relevé les longueurs de liaisons après affinement structural dans l'octaèdre TiO_6 et dans le tétraèdre LiO_4. Ces valeurs regroupées dans le tableau 10 montrent que les octaèdres TiO_6 et des tétraèdres LiO_4 subissent des déformations importantes, surtout dans le cas des synthèses sous Ar, Ar/H_2 et N_2/H_2 *(Les structures sont présentées au chapitre 1 § II.1.2)*.

	Réf	Ar	Ar/H_2	N_2	N_2/H_2
	Longueurs de liaisons (Å)				
Ti-O(1)	1.95	1.956	1.919	1.861	1.863
Ti-O(1)x2	1.96	2.029	1.998	2.073	2.023
Ti-O(2)x2	1.99	2.035	2.026	2.059	1.973
Ti-O(2)	2.02	2.006	2.029	2.11	2.065
Li-O(2)	1.82	1.704	1.717	1.625	1.782
Li-O(1)	2.02	2.16	2.067	2.093	2.239
Li-O(2)x2	2.08	1.958	2.195	1.949	2.041
	Angles				
O(1)-Ti-O(2)	166.01°	173.942	169.44°	174.01°	165.63°
O(1)-Ti-O(2)x2	172.52°	173.848	171.34°	174.63	172.51°

Tableau 10 : Récapitulatif des longueurs de liaisons au sein de l'octaèdre et du tétraèdre ainsi que des angles au sein de la structure.

L'étude menée sur les ramsdellites synthétisées sous diverses atmosphères contrôlées avec ajout de carbone a montré des modifications structurales en fonction du gaz de synthèse, notamment sur les taux d'occupation et les positions atomiques des atomes de lithium en site tétraédrique, sur la géométrie des octaèdres et également sur les volumes de maille et profils de raies. Ainsi :

- Sous atmosphère contrôlée d'Ar/H_2, les DRX montrent la présence d'une phase spinelle au delà de 10% de sucrose introduit et corrélativement une contraction de la maille de la ramsdellite. Sous cette atmosphère, le carbone pourrait se substituer au lithium dans la phase ramsdellite et le lithium excédentaire serait à l'origine de la stabilisation d'une phase spinelle. Il y a par conséquence création d'un composite ramsdellite/spinelle.
- Sous atmosphère contrôlée d'Ar, on ne note pas la présence de phase annexe, en revanche on suspecte un dédoublement des pics de diffraction de la phase ramsdellite signifiant la création d'un composite ramsdellite riche en Li/ramsdellite pauvre en lithium (proche de TiO_2 ramsdellite).
- Sous atmosphère contrôlée de N_2, même après élimination des traces de TiO_2 rutile (1030°C), les résultats des dosages du carbone par combustion montrent que le carbone n'est pas conservé et on n'observe aucune modification structurale. Cette atmosphère ne conduit donc à aucune création de composite.
- Sous atmosphère contrôlée de N_2/H_2, les résultats montrent l'absence de ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$, corrélé à la présence de TiO_2 ramsdellite et d'une impureté riche en lithium de type Li_2TiO_3 en faible proportion. Il se forme ainsi un composite TiO_2 ramsdellite/Li_2TiO_3.

La formation de Li_2TiO_3 (N_2/H_2) ou du spinelle $Li_4Ti_5O_{12}$ (Ar/H_2), phases plus riches en lithium que la ramsdellite, compensent les modifications de composition en lithium dans la ramsdellite créées par la présence de carbone. Il apparait donc que l'ajout d'une atmosphère réductrice (hydrogène) au gaz de synthèse même en très faibles proportions favorise l'insertion "structurale" du carbone. Il est possible que, corrélativement une partie du titane +IV soit réduit en titane +III. Un domaine de solution solide, avec des valences mixtes dans la ramsdellite est à envisager, entre la phase ramsdellite et la phase spinelle (*chapitre I § II.1.2*).

Ces nouvelles formulations composites et les modes de synthèses associés ont fait l'objet d'un dépôt de brevet [130]. Des résultats similaires ont été obtenus sur des ramsdellites trisubstituées [131].

4- *Analyse structurale par spectroscopie Infrarouge et Raman*

L'analyse en diffraction des rayons X montre la possibilité de l'insertion du carbone au sein de la structure, préférentiellement en site tétraédrique dans les canaux. Afin de sonder une éventuelle signature d'un carbone structural, nous avons fait appel à deux autres techniques de caractérisation: les spectroscopies Infrarouge et Raman. Ces deux techniques peuvent notamment nous renseigner sur le type d'accrochage de ce carbone.

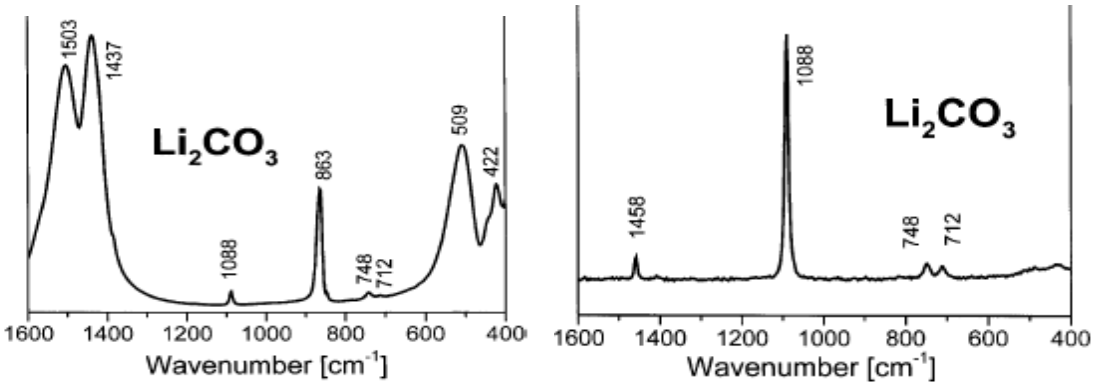
4.1- Spectroscopie Infrarouge

Une étude préliminaire faite sur du carbonate de lithium Li_2CO_3 [132] [133] [134] fait état de bandes de vibrations s'étendant de 500 cm^{-1} à 3700 cm^{-1}, la plus large apparaissant dans la zone 1300-1700 cm^{-1} (Tableau 11 et figure 5).

Mode	Type de vibration	Echelle	Mode actif
ν_1	vibration d'élongation, « stretching »	1065 cm^{-1}	Raman
ν_2	déformation hors plan, « bending »	850-880 cm^{-1}	IR
ν_3	déformation dans le plan, « bending »	1450-1410 cm^{-1}	Raman et IR
ν_4	Déformation dans le plan	720-680 cm^{-1}	Raman et IR

Tableau 11 : Bandes caractéristiques d'absorption de l'ion CO_3^{2-} avec une symétrie D_{3h}.[135]

Afin de déterminer la présence éventuelle de liaisons du carbone avec le lithium ou l'oxygène dans la structure, des études en spectroscopie Infrarouge ont été entreprises sur tous les composés synthétisés sous différentes atmosphères contrôlées et différents taux de carbone.



1 2

Figure 5 : Spectres Infrarouge (1) et Raman (2) pour le matériau Li_2CO_3. [135]

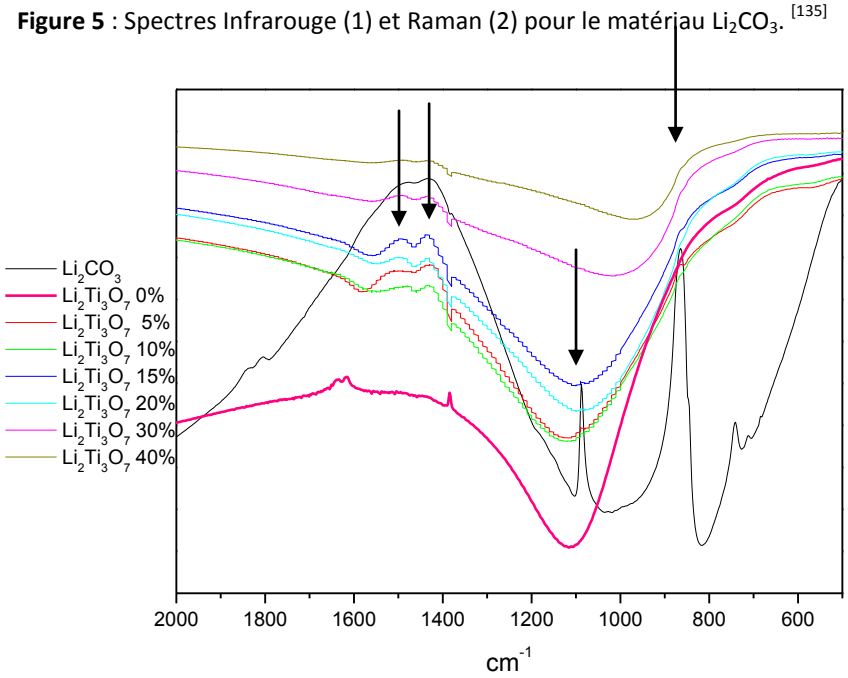


Figure 6 : Spectres Infrarouge pour des ramsdellites synthétisées sous Ar/H_2, avec différents taux de carbone introduit dans la synthèse, comparés au spectre de Li_2CO_3 (signature du carbonate).

Sur la figure 6, les spectres infrarouges des ramsdellites sous Ar/H_2 montrent la présence de bandes entre 1400 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} attribuées à des déformations dans le plan de carbonates (ligne noire) mettant en évidence pour tous ces échantillons qu'une interaction existe entre le carbone et les atomes d'oxygène. Par contre les vibrations d'élongation (tableau 11) ou hors du plan ne sont pas visibles.

Les spectres Infrarouge obtenus sur des ramsdellites synthétisées sous atmosphère contrôlée Ar, N_2/H_2 sont très similaires avec ceux obtenus sous atmosphère contrôlée d'Ar/H_2.

Ils montrent la présence d'un carbone lié à des oxygènes. Si le carbone se situe dans les canaux, il est susceptible "d'interagir" avec les trois oxygènes des octaèdres TiO_6 à

l'origine de vibrations du même type que celles existantes dans un carbonate CO_3^{2-}. Cependant cette analyse est non quantitative et ne permet pas de différencier la nature du carbone selon l'atmosphère de synthèse. Pour mieux définir la nature du carbone introduit dans la ramsdellite cette étude a été complétée par des mesures en spectroscopie Raman, technique basée sur la polarisabilité de la liaison permettant d'identifier différents types de carbone.

4.2- Spectroscopie Raman

La littérature nous indique que les pics attribuables aux carbonates de lithium Li_2CO_3 (Vibration d'élongation du groupement CO_3^{2-}) apparaissent vers 1050 cm^{-1} [133, 136] et ceux relatifs au noir de carbone vers 1300 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} [137-139].

Les différents échantillons carbonés (figure 8 et 9) montrent deux pics qui peuvent être attribués au carbone, le premier vers 1580 cm^{-1} (liaison σsp2) et l'autre vers 1340 cm^{-1} (liaison σsp3). D'après les données de la littérature [138, 140, 141], le premier est assimilable au mode G (graphite) et correspond au déplacement dans le plan des atomes de carbone des feuillets, et le second vers 1340cm^{-1} correspond au mode D (disorder), et apparaît lorsqu'un désordre est présent dans la structure du graphite.

Un carbone actif est généralement créé lors de synthèses sous atmosphère inerte telle que l'argon, l'azote, etc… dans des conditions de température similaires aux nôtres (plage de température de 600°C à 1000°C) [142]. Ces carbones actifs sont des entités très réactives et ont généralement pour but soit de piéger des impuretés type organiques soit de créer différents types de liaisons à la surface du carbone. La littérature montre qu'il est très peu probable qu'un carbone actif se lie à un ion lithium ou à un métal. Des études entreprises sur des oxydes de titane comme TiO_2, montrent la création possible d'interaction de type Ti-O-C (Figure 7), qui se caractérise par des pics entre 1310-1350 cm^{-1} et entre 1580-1615 cm^{-1}

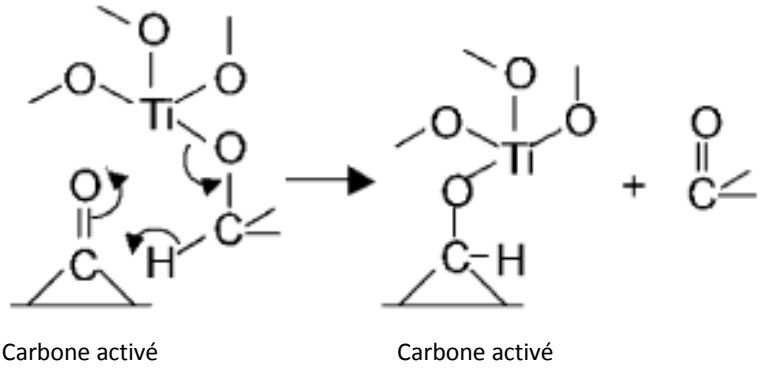


Figure 7 : Schéma d'une liaison d'un carbone actif dans un TiO_2.

Le noir de carbone pris comme référence, sur le spectre figure 9, ne possède qu'une très faible contribution (quasi-inexistante) dans la zone 1300-1600 cm^{-1}. En revanche, du sucrose ayant été pyrolysé dans les mêmes conditions de synthèse que les ramsdellites (980°C, 1h30, Ar/H_2), se caractérise par les deux mêmes pics que ceux obtenus avec les échantillons ramsdellites/carbone. La ramsdellite synthétisée sous atmosphère contrôlée mais sans agent carboné, ne présente aucun pic dans la zone concernée. Les deux pics sont donc bien corrélés à la présence de carbone activé crée lors de la synthèse avec ajout de sucrose sous Ar/H_2. Il est intéressant de noter (figure 9) que les bandes D et G sont d'intensité moindre (dans un même spectre, par rapport aux pics de la zone 600-800 cm^{-1}) pour l'échantillon ramsdellite avec carbone sous N_2 en accord avec le faible pourcentage de carbone conservé dans l'échantillon après synthèse (*dosage p.70*).

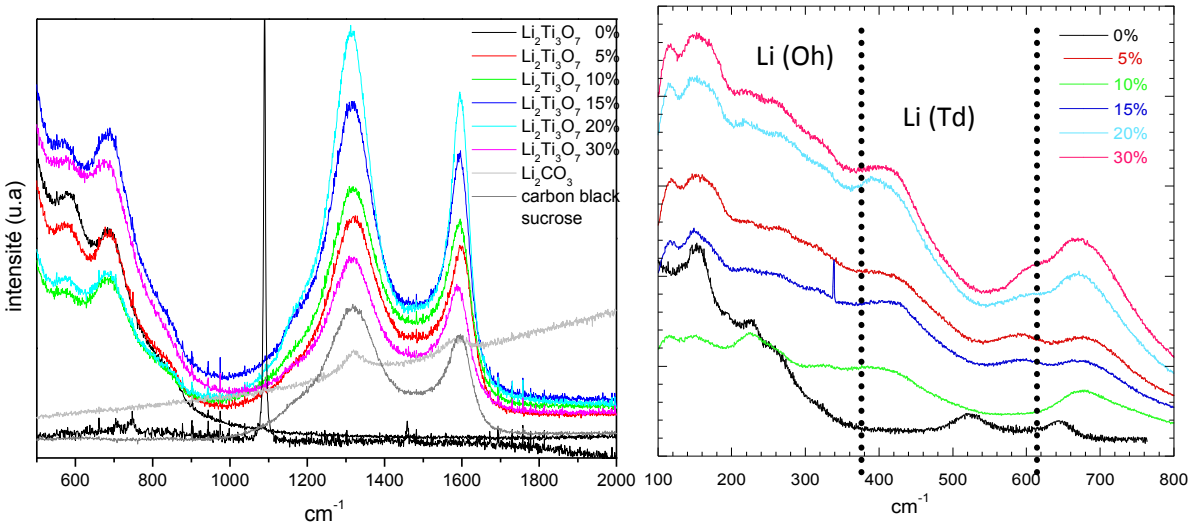


Figure 8 : Spectres Raman des ramsdellites synthétisées sous atmosphère contrôlée de Ar/H_2 avec différents pourcentages de sucrose ainsi qu'une comparaison avec le spectre de Li_2CO_3, du noir de carbone et du sucrose pyrolysé.

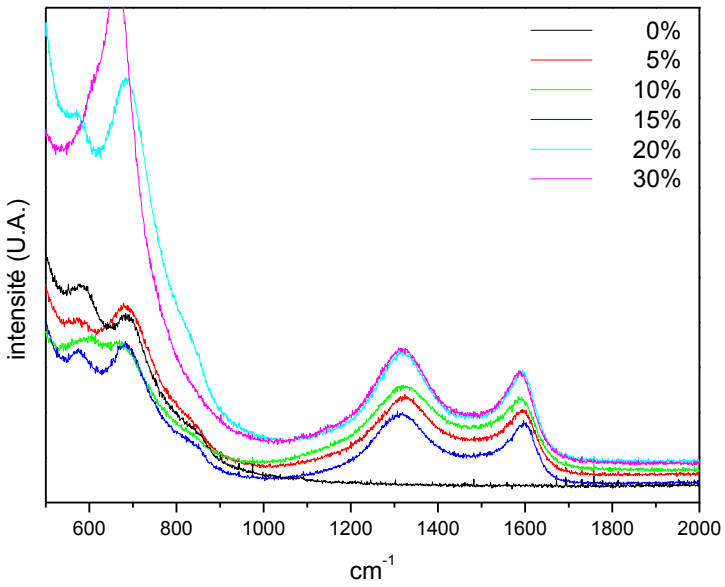


Figure 9 : Spectres Raman des ramsdellites synthétisées sous atmosphère contrôlée de N_2 avec différents pourcentages de sucrose.

Dans la littérature les pics de fréquences inférieurs à 800 cm^{-1} ont été associés aux liaisons Ti-O et Li-O (octaèdres TiO_6 et tétraèdres LiO_4) de la ramsdellite. Dans le domaine 100-400 cm^{-1}, les vibrations sont la signature des liaisons du lithium avec l'oxygène dans les sites octaédriques et tétraédriques (figure 8) [143].

Les bandes de vibrations entre 350-580 cm^{-1} sont caractéristiques des liaisons lithium-oxygène, des lithium en coordination tétraédrique. Les fréquences inférieures à 325cm^{-1} correspondent quant à elles aux vibrations du lithium en coordination octaédrique.

Les vibrations de la partie minérale (figure 9 à droite) montrent des modifications d'intensité des pics les uns par rapport aux autres (dans un même spectre) en fonction de l'apport de carbone au sein de ce matériau.

L'échantillon de ramsdellite avec 10% de sucrose (figure 8 à droite) montre le spectre le plus modifié par rapport aux autres pourcentages de carbone, notamment pour les vibrations situées dans un domaine inférieur à 325 cm^{-1}.

Ces différentes modifications de vibrations de liaisons, bien qu'encore mal comprises, indiquent que la présence du carbone modifie l'environnement des lithium, titane et oxygène.

Ces mesures IR et Raman semblent complémentaires pour montrer dans les échantillons de ramsdellites avec carbone, selon les atmosphères, la présence de liaisons du même type que celles d'un carbonate et que celles du carbone activé. On peut donc émettre

l'hypothèse que le carbone est lié au réseau de la ramsdellite via des liaisons Ti-O-C (Figure 7).

Pour sonder si le carbone "structural" modifie le comportement de la phase ramsdellite en fonction de la température, des mesures en température de 20°C à 1100°C ont été effectuées.

5- *Analyse structurale en température*

5.1- DRX en température à partir de la ramsdellite

Pour la ramsdellite de référence la montée en température passait d'abord par une dilatation de la maille suivie de l'apparition de la phase hexagonale de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$. On note dès 20°C jusqu'à 400°C une diminution d'intensité de la phase ramsdellite orthorhombique non expliquée, puisqu'aucune autre phase n'apparait. A partir de 600°C, la transformation de phase ramsdellite orthorhombique → hexagonale démarre. Dès 650°C, on note une augmentation très importante du spinelle jusqu'à 900°C, puis une diminution rapide jusqu'à 1000°C. La phase ramsdellite hexagonale diminue drastiquement de 800°C à 900°C. En revanche la proportion de la phase TiO_2 rutile ne cesse d'augmenter même au delà de 1000°C. A 950°C on revoit apparaître à faible proportion la phase orthorhombique de la ramsdellite (figure 10).

Le tableau 12 permet de suivre l'évolution des paramètres de maille de la structure ramsdellite en fonction de la température. A la différence de son homologue sans carbone, on voit que le carbone permet une stabilisation de la maille puisque l'expansion volumique est ici inférieure à 2% alors qu'elle était comprise entre 10 et 13% pour la ramsdellite sans carbone *(p.61*). Le coefficient de dilatation thermique apparait moins important dans l'échantillon avec carbone que dans l'échantillon sans carbone montrant l'impact du carbone sur la stabilisation de la structure.

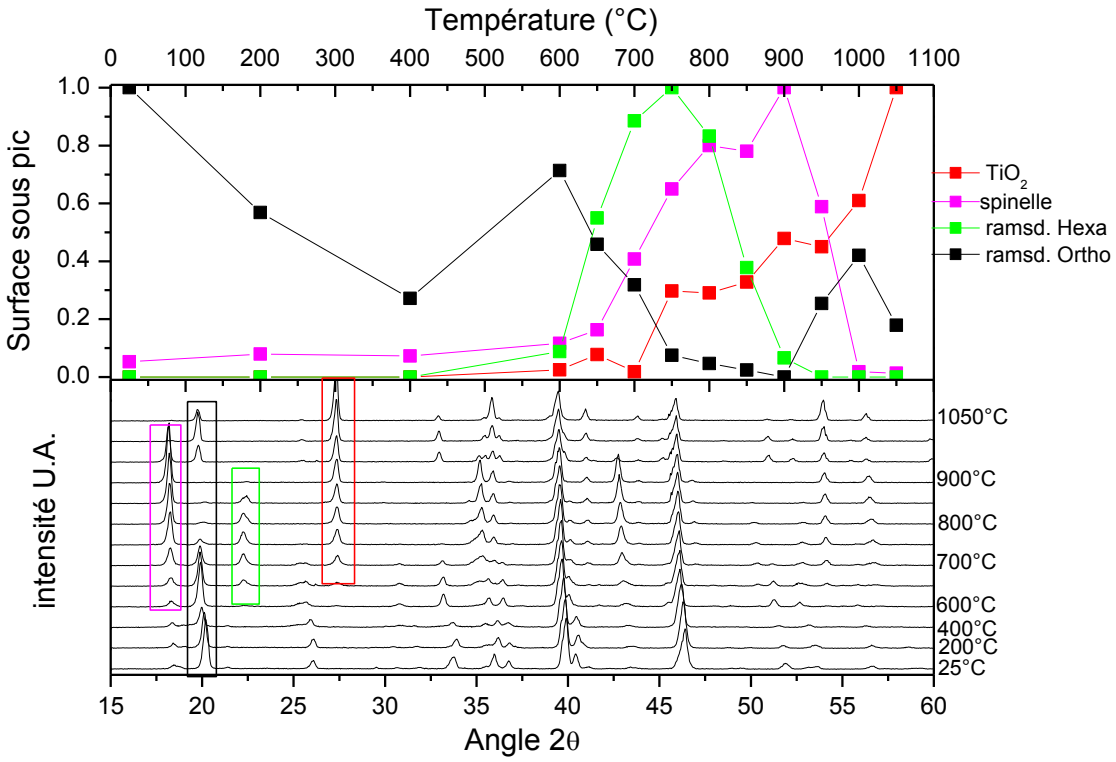


Figure 10 : Diffraction des RX en température d'une ramsdellite synthétisées sous Ar/H_2 avec 15% de sucrose.

Ramsdellite	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å^3)	σ (K^{-1})
25°C	5.004(1)	9.540(2)	2.940(2)	140.3(1)	-
200°C	5.014(2)	9.561(1)	2.946(1)	141.2(2)	$3.66.10^{-5}$
400°C	5.023(2)	9.572(3)	2.949(1)	141.8(1)	$2.85.10^{-5}$
600°C	5.039(2)	9.586(1)	2.953(2)	142.6(1)	$2.85.10^{-5}$
650°C	5.037(3)	9.588(1)	2.953(1)	142.6(2)	$2.62.10^{-5}$
700°C	5.039(1)	9.590(1)	2.953(2)	142.7(1)	$2.53.10^{-5}$
750°C	5.043(1)	9.586(2)	2.953(1)	142.7(2)	$2.36.10^{-5}$

Tableau 12: Récapitulatif des paramètres de maille et du coefficient de dilatation thermique de la ramsdellite en fonction de la température

En conclusion, l'apport de carbone au sein de la structure modifie les transitions de la ramsdellite en fonction de la température et conduit à des phénomènes de domaines de stabilités différents en fonction de la température. La transition ramsdellite orthorhombique

→ hexagonale se produit à plus basse température pour le composé avec carbone. Dans tous les cas l'apport de carbone permet :

- de stabiliser la structure puisque la dilatation de maille apparait plus faible quand la température augmente de 0°C à 600°C.
- de stabiliser une phase spinelle plus riche en lithium alors que sans le carbone on stabilise plus facilement une phase TiO_2.

5.2- DRX en température à partir des précurseurs

Nous avons examiné les DRX en température des mélanges de précurseurs (TiO_2 et Li_2CO_3) et sucrose pour évaluer la chronologie des transitions de phase en présence de sucrose.

De 0°C à 600°C, Li_2CO_3 et TiO_2 anatase et rutile sont consommés pour former à partir de 400°C la phase spinelle. A la différence du mélange de précurseurs sans carbone, TiO_2 anatase ne se transforme pas en TiO_2 rutile à partir de 600°C. A 950°C, on observe la transition spinelle → ramsdellite.

On assiste donc à deux phénomènes différents en présence de sucrose dans le milieu réactionnel puisque dans ce cas là (la transition anatase → rutile n'a pas lieu et la transition spinelle → ramsdellite se met en place à une température plus élevée d'environ 50°C. On note également un léger décalage en angle dans les derniers diffractogrammes de la phase ramsdellite vers les grands angles (indicatifs d'une ramsdellite moins lithiée, $R_{100\%}$=19.97°, $TiO_2R_{100\%}$=20.31°). Ces analyses en température montrent que l'ajout de carbone modifie les propriétés structurales de la ramsdellite créant ainsi une phase contenant plus de lithium (le spinelle) et une ramsdellite appauvrie en lithium (figure 11).

Les différentes analyses structurales ont permis de montrer la présence d'un carbone structural au sein de la ramsdellite. En fonction de l'atmosphère contrôlée on assiste à la création de différents composites présentant chacun des propriétés différentes soit une ramsdellite appauvrie en lithium, soit une ramsdellite très proche de TiO_2 ramsdellite. Si la présence d'un carbone structural a été identifiée, la nature de ce carbone reste à définir. Ce carbone pourrait être un carbone actif occupant un site tétraédrique au sein des canaux de

la ramsdellite (pas au centre mais plutôt en interaction avec une face et ces oxygènes) en interaction avec un plan d'oxygènes.

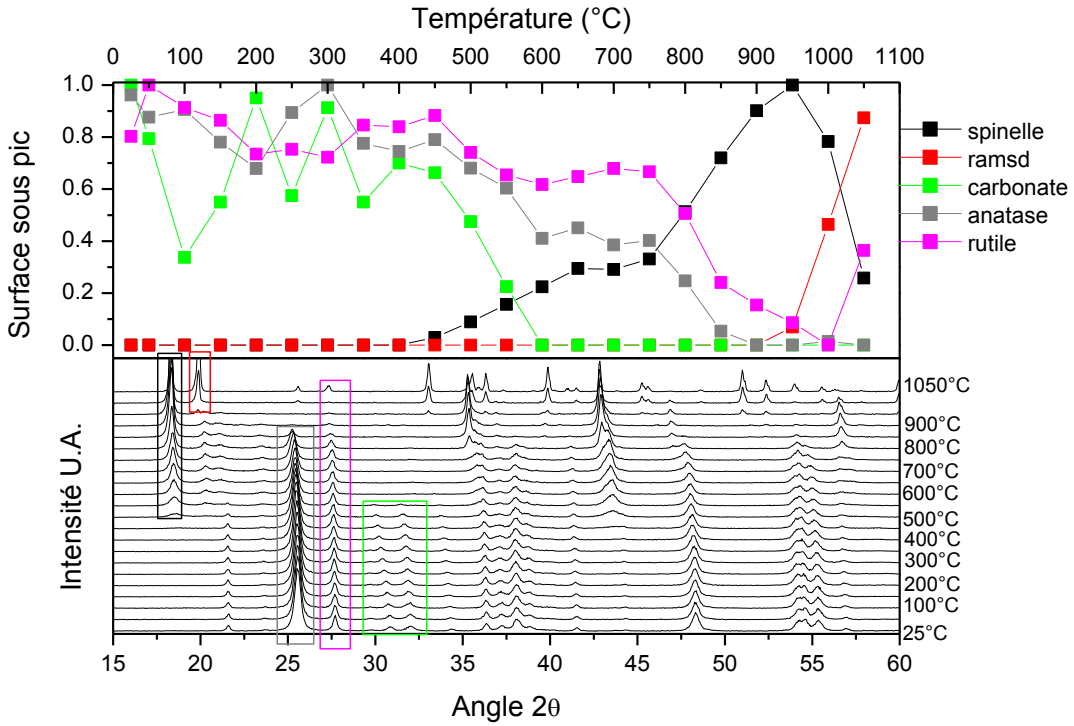


Figure 11 : Diffraction des RX en température d'un mélange de précurseurs avec 15% de sucrose.

A ce stade il est important de sonder si la présence de carbone a modifié les tailles et la morphologie des particules et/ou si du carbone est présent aux joints de grains, ce qui permettrait d'améliorer la conductivité de la ramsdellite.

6- *Analyse texturale de la ramsdellite avec agent hydrocarboné*

6.1- Microscopie électronique à balayage

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, après avoir subi un traitement thermique jusqu'à 985 °C suivi d'un refroidissement rapide jusqu'à température ambiante, la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ présente de grosses particules ou agrégats poreux de 10 à 50 µm, formés d'agrégats de plus petites particules (~1 µm) agrégés les unes aux autres.

i. En fonction du taux de carbone

Lorsque le taux de carbone augmente dans la synthèse sous Ar/H_2, des particules de contraste différent apparaissent en surface des agrégats (Figure 12-16). Il semble donc qu'au delà d'un certain taux de carbone, ce dernier ne soit plus "structural" mais soit excédentaire aux joints de grains.

Dans le cas de la synthèse sous azote, aucun carbone excédentaire n'est observé quel que soit le pourcentage de carbone, ce qui est en accord avec les dosages précédents qui montraient très peu de carbone conservé.

Ci-dessous sont présentés les clichés des différentes ramsdellites synthétisées sous atmosphère contrôlée de Ar/H_2 avec des taux d'agent carboné allant de 5% à 30%.

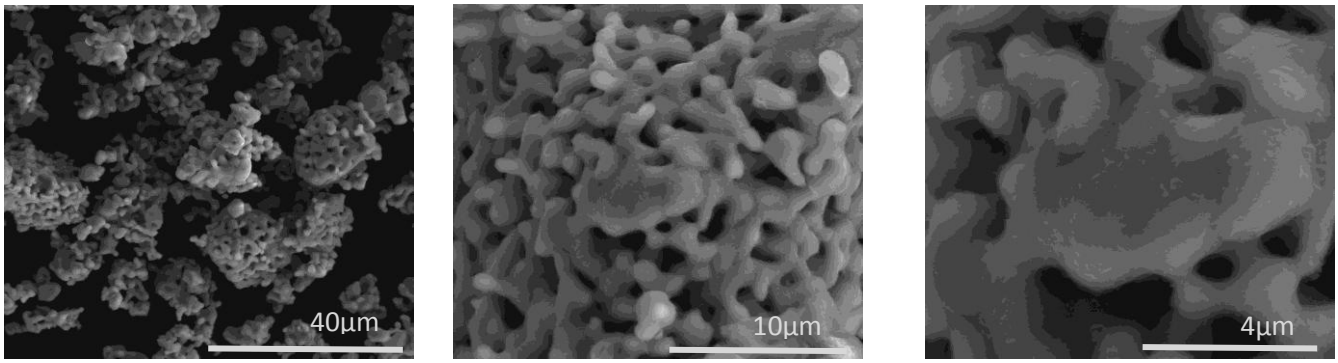


Figure 12 : Clichés MEB de $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous Ar/H_2.avec 5% agent carboné.

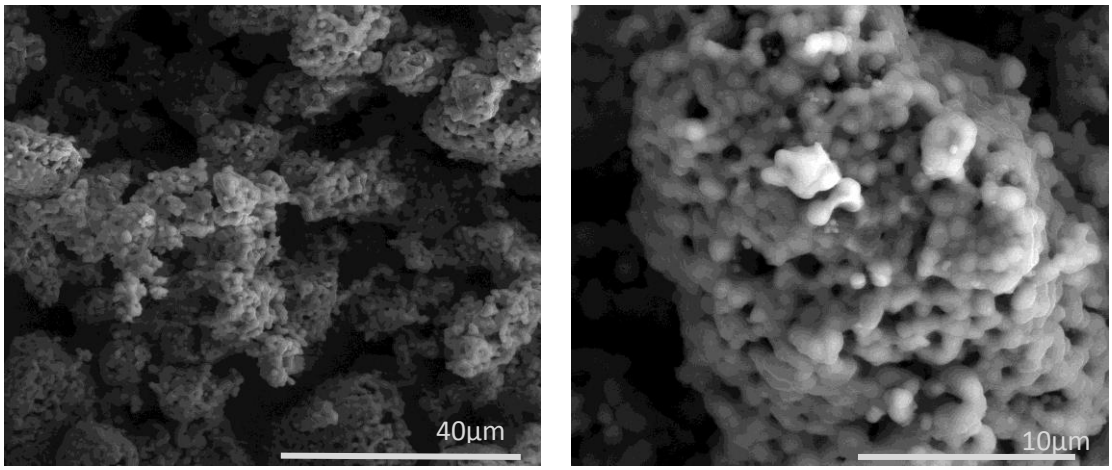


Figure 13 : Clichés MEB de $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous Ar/H_2.avec 10% agent carboné.

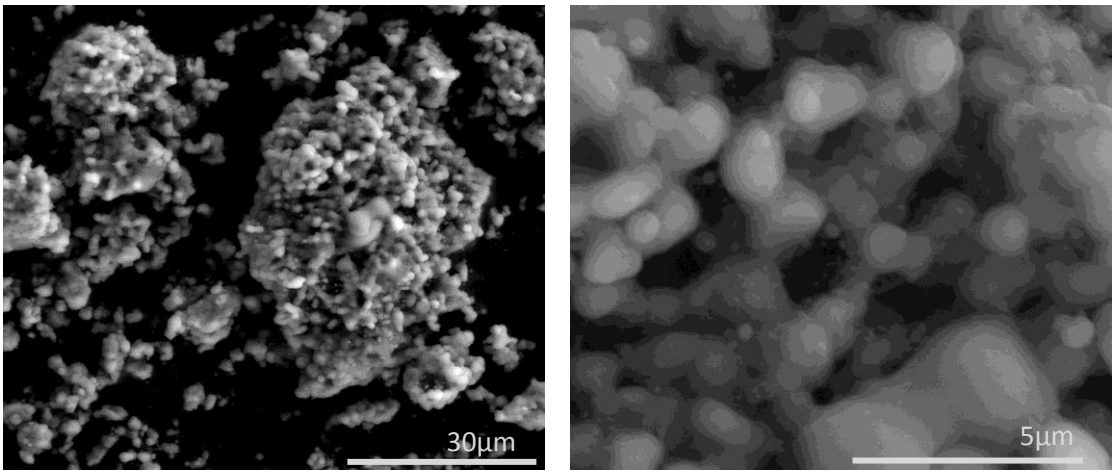


Figure 14 : Clichés MEB de $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous Ar/H_2.avec 15% agent carboné.

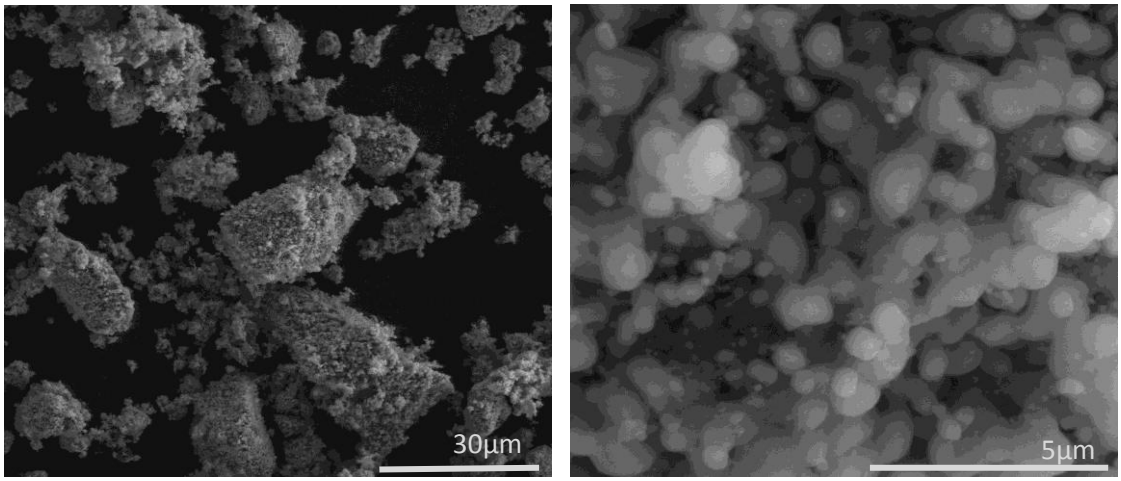


Figure 15 : Clichés MEB de $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous Ar/H_2.avec 20% agent carboné.

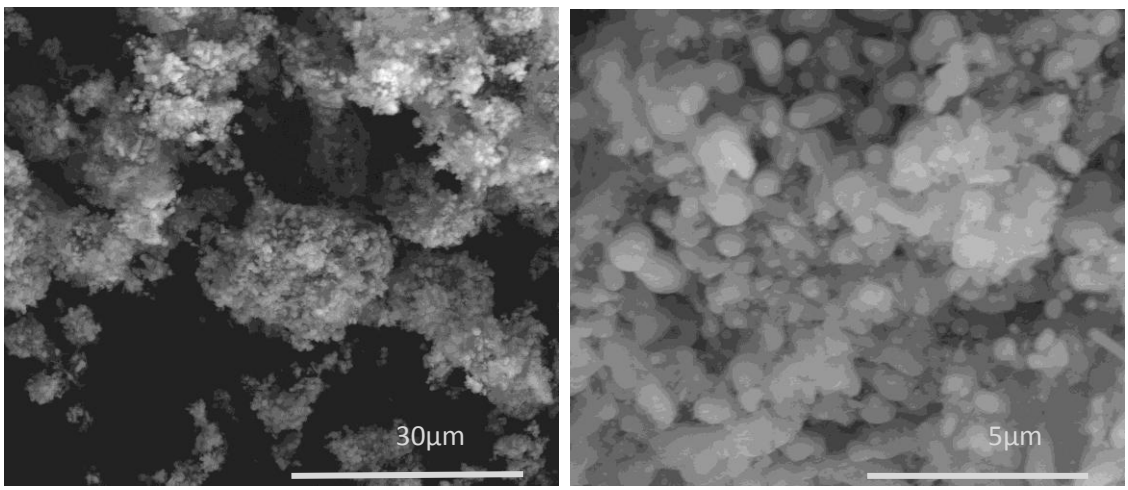


Figure 16 : Clichés MEB de $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous Ar/H_2.avec 30% agent carboné.

ii. En fonction de l'atmosphère de synthèse

α- Sous N_2/H_2

Sous Ar/H_2 comme sous atmosphère de N_2/H_2, (figure 17) apparaissent des agrégats de quelques dizaines de µm formés de petites particules de l'ordre du µm. Sur le cliché avec 10% d'agent carboné, on observe de petits "copeaux" à la surface des agrégats assimilables au carbone excédentaire.

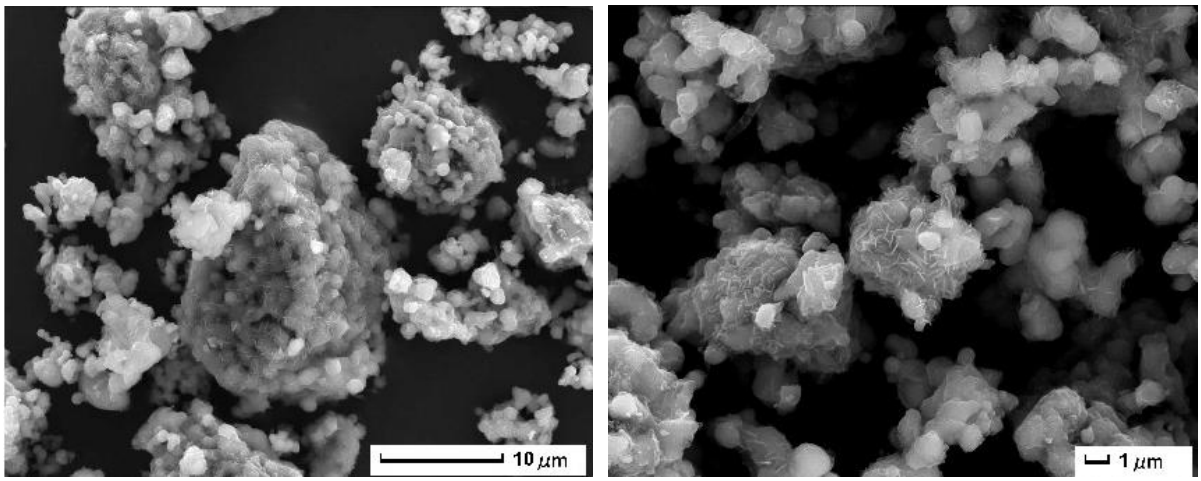


Figure 17 : Clichés MEB de $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous N_2/H_2.avec 10% agent carboné.

β- Sous Ar

Sous Ar avec 10% d'agent carboné, comme sous N_2/H_2, on observe à la surface des agrégats de copeaux assimilables à du carbone excédentaire, déposé aux joints de grains (Figure 18).

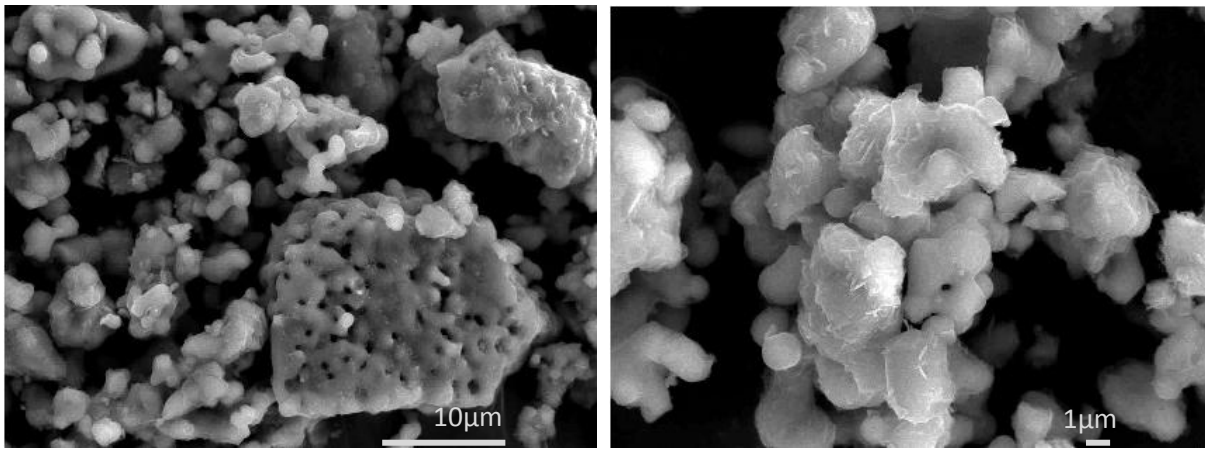


Figure 18 : Clichés MEB de $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous Ar avec 10% agent carboné.

7- *Surface spécifique*

La valeur moyenne de la surface spécifique mesurée pour la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ est de l'ordre de 0.26 m²/g (*p. 65*). Pour les échantillons synthétisés sous Ar/H_2, nous voyons une évolution très forte de la surface spécifique de quelques dixièmes de m²/g à quelques dizaines de m²/g, lorsqu'un ajout de carbone est fait à la synthèse (Tableau 13).

	Matériau	BET m^2/g
Ramsdellites	0%	0.37
	5%	1.30
	10%	7.50
	15%	18.70
	20%	21.00
	30%	42.90
	40%	34.90

Tableau 13 : Surfaces spécifiques pour des ramsdellites synthétisée sous Ar/H_2.

Ces résultats confirment l'hypothèse de la création d'un carbone actif durant la synthèse. En effet un carbone actif présente une surface spécifique comprise entre 400 et 600 m²/g, donc sa présence même en faible pourcentage dans le matériau synthétisé multiplie la surface active du matériau. Cette évolution (figure 19) n'est pas parfaitement linéaire en fonction du taux d'agent hydrocarboné ajouté.

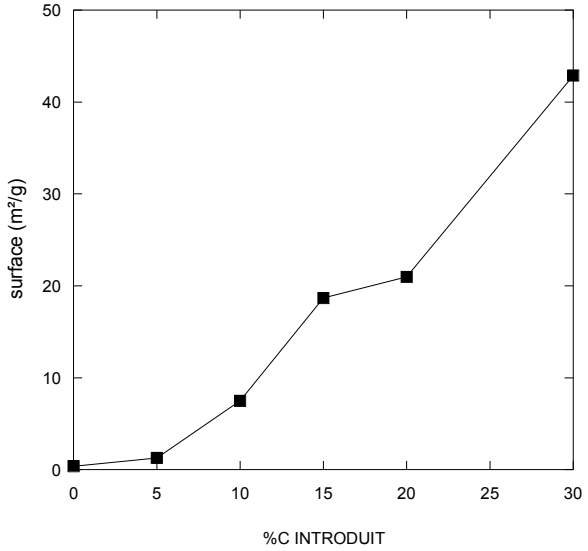


Figure 20 : Surfaces spécifiques des synthèses de ramsdellite sous Ar/H_2 de 0% à 30% d'agent carboné.

Cette étude nous a permis de montrer l'influence :

- de l'ajout d'un agent carboné lors de la synthèse

- de la nature du gaz de synthèse (léger/lourd), et notamment de l'hydrogène (atmosphère réductrice).

Les caractérisations sur les produits des différentes synthèses ont permis de montrer la formation de plusieurs composites différents.

- *Sous N_2*

❖ Très peu de carbone est inséré

❖ Les conditions de synthèse doivent être modifiées pour éviter la formation de TiO_2 rutile. (chauffage à 1030°C au lieu de 980°C)

L'atmosphère contrôlée de N_2 est peu propice à « l'insertion » de carbone dans les ramsdellites ; seule une faible quantité est conservée. Aucune modification des paramètres de maille n'est observée. Les spectroscopies Infrarouge et Raman montrent pourtant toujours la présence de carbone actif et de carbonates respectivement. Il est possible que sous N_2 une faible partie du carbone entre dans les canaux.

- *Sous N_2/H_2*

Contrairement aux synthèses sous N_2, les diffractogrammes des synthèses sous N_2/H_2 montrent la présence majoritaire de TiO_2 ramsdellite ou de phase de stœchiométrie proche, $Li_{0.41}TiO_2$, $Li_{0.14}TiO_2$ ou encore $Li_{0.16}TiO_2$. Li_2TiO_3 est systématiquement observée en impureté. Les dosages montrent des taux de carbone conservés supérieurs à ceux des synthèses sous N_2 s'approchant de ceux obtenus dans les conditions de synthèses sous Ar/H_2. En comparaison avec les analyses des synthèses sous N_2, on peut conclure que l'hydrogène permet :

✓ la création d'un composite TiO_2 ramsdellite/Li_2TiO_3

✓ une meilleure conservation du carbone dans la synthèse

Pour résumer l'équation bilan suivant est proposée, elle tient compte de la création du composite très proche de TiO_2 ramsdellite. Le carbone peut donc soit être un enrobage autour de TiO_2 de type ramsdellite ou bien un carbone structural au sein de TiO_2 ramsdellite.

$$Li_2Ti_3O_7 \rightarrow Li_2TiO_3 + 2\,TiO_2 + C \quad (C_xTiO_2, \text{ avec Titane valence mixte})$$

- *Sous Ar*

Pour les ramsdellites synthétisées sous Ar, on note une conservation du taux de carbone bien inférieure à celle observée pour les ramsdellites synthétisées sous gaz d'hydrogéné. Les DRX montrent la formation d'un composite formé de deux ramsdellites avec des taux de lithium différents, la phase la moins lithiée comprenant probablement du carbone "structural"

Il semble donc que l'apport d'hydrogène soit primordial pour conserver au mieux le carbone dans les ramsdellites.

L'équation bilan pour résumer les mécanismes sous cette atmosphère, a déjà été décrite pour les ramsdellites trisubstituées.

$$Li_2Ti_3O_7 \rightarrow Li_{2-x}Ti_3O_7 + Li_{2+x}Ti_3O_7$$

- *Sous Ar/H_2*

Sous Ar/H_2, l'ajout de carbone dans la synthèse modifie les propriétés structurales de la ramsdellite (paramètres de maille modifiés). Le carbone se substitue au lithium des canaux et induit la formation d'un composite ramsdellite (appauvrie en Li)/spinelle (riche en Li). Les spectroscopies IR et Raman démontrent la présence de carbone actif et de liaisons de types carbonates.

On peut résumer la création de ces composites par la réaction suivante en prenant en compte la création de titanates à valence mixte:

$$2\ Li_2Ti_3O_7 \rightarrow Li_{1.67}C_{0.08}Ti_3O_7 + Li_{2.33}Ti_3O_7 \text{ (spinelle à valence mixte)}$$

Pour conclure, il semble donc que les atmosphères contrôlées N_2 et Ar soient peu propices à « l'insertion » de carbone dans les ramsdellites ; seule une faible quantité est conservée. En revanche l'apport d'hydrogène dans le gaz de synthèse N_2 ou Ar permet une augmentation du taux de conservation de carbone et corrélativement, il apparaît clairement en DRX la création de composites :

- ✓ Sous N_2/H_2, TiO_2 Ramsdellite/Li_2TiO_3
- ✓ Sous Ar/H_2 $Li_2Ti_3O_7$ ramsdellite/$Li_4Ti_5O_{12}$ spinelle.
- ✓ Sous Ar $Li_2Ti_3O_7$ (riche en lithium)/$Li_2Ti_3O_7$ (pauvre en lithium)

La combinaison de l'ensemble de ces analyses structurales et de surface permet de penser que le carbone est au sein de la ramsdellite du moins dans le cas de la synthèse sous Ar/H_2. La modification structurale de la phase ramsdellite liée à l'insertion de carbone peut être corrélée à la réduction partielle du Ti^{+iv} en Ti^{+iii}, difficile à mettre en évidence. Si les ramsdellites sont modifiées, on peut imaginer que les performances électrochimiques le seront aussi. Différents tests vont être mis en place dans le chapitre suivant pour montrer l'influence de la formation des composites en présence de carbone sur les propriétés électrochimiques.

CHAPITRE QUATRE

"La chose importante n'est pas de cesser l'interrogation. La curiosité a sa propre raison d'exister"

Albert Einstein

Ce chapitre est consacré à l'étude électrochimique des ramsdellites synthétisées sous différentes atmosphères contrôlées avec ajout de carbone.

Nous avons vu lors des chapitres précédents que la structure de la ramsdellite avait été modifiée par l'apport de carbone. Nous rappellerons ici que la structure ramsdellite est une structure ouverte avec du lithium à l'intérieur des canaux, pour laquelle l'insertion de lithium supplémentaire est limitée par la contigüité des sites tétraédriques (< 1 Å). Dès lors la capacité théorique de 198 $mAh.g^{-1}$ ne peut être atteinte. Cette occupation limitée du réseau entraine des capacités spécifiques de l'ordre de 130 $mAh.g^{-1}$ en régime lent C/10 et 110 $mAh.g^{-1}$ en régime rapide C.

Nous allons étudier le comportement électrochimique des composites préparés et caractérisés dans le chapitre précédent afin d'identifier/analyser l'influence de l'apport de carbone sur les mécanismes réactionnels. Ceux-ci seront étudiés par analyse électrochimique et diffraction des RX *in-situ*.

I- Performances électrochimiques

1- Dispositif expérimental

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans une cellule de laboratoire de type Swagelok dont le détail est donné en Annexe. Il s'agit d'un accumulateur composé de deux électrodes. L'électrode négative est constituée d'un disque de lithium métallique de 8mm de diamètre et le matériau à étudier sert d'électrode positive car son potentiel de fonctionnement est plus élevé que celui du lithium. Dans ce dispositif ces deux électrodes sont séparées par du papier en fibre de verre (Whatmann) de 11mm de diamètre imbibé d'électrolyte : $LiPF_6$ (1 $mol.L^{-1}$) dans un mélange de solvant organique, PC:EC:3DMC (carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, et carbonate de diméthyle).

2- Préparation de l'électrode

Pour les cellules Swagelok, les électrodes sont préparées par un mélange de poudre de 85% en masse de matériau actif (matériau $Li_2Ti_3O_7$ synthétisé avec ajout de carbone sous

diverses atmosphères contrôlées), 15% de noir de carbone (Y50A) sans mise en forme (aucun additif style liant à base de PTFE). La quantité de matériau introduite dans la Swagelok est de l'ordre de 10-12mg.

3- Comportement électrochimique de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$

3.1- Comportement de la ramsdellite sans ajout de carbone

Lors des précédents chapitres, nous avons montré que les conditions de synthèse sous les différentes atmosphères contrôlées de la ramsdellite sans ajout de carbone ne modifiaient pas les propriétés structurales ou très peu. Les différents paramètres structuraux ne semblaient pas affectés par le changement d'atmosphère de synthèse. Les résultats électrochimiques présentés ci-dessous Figure 1 montrent que les synthèses sous atmosphères contrôlées sans ajout de carbone ne donnent pas lieu à des modifications ni même à des améliorations par rapport à leurs homologues synthétisés sous air.

Le mécanisme d'insertion/désinsertion du lithium dans la ramsdellite est de type monophasé (figure 1), type solution solide, à potentiel variable (une courbe en forme de "S"). Les sites d'accueil n'étant pas énergétiquement équivalents, on note des changements de pente (plus visibles en régime lent) (*chapitre I § II.1.5*).

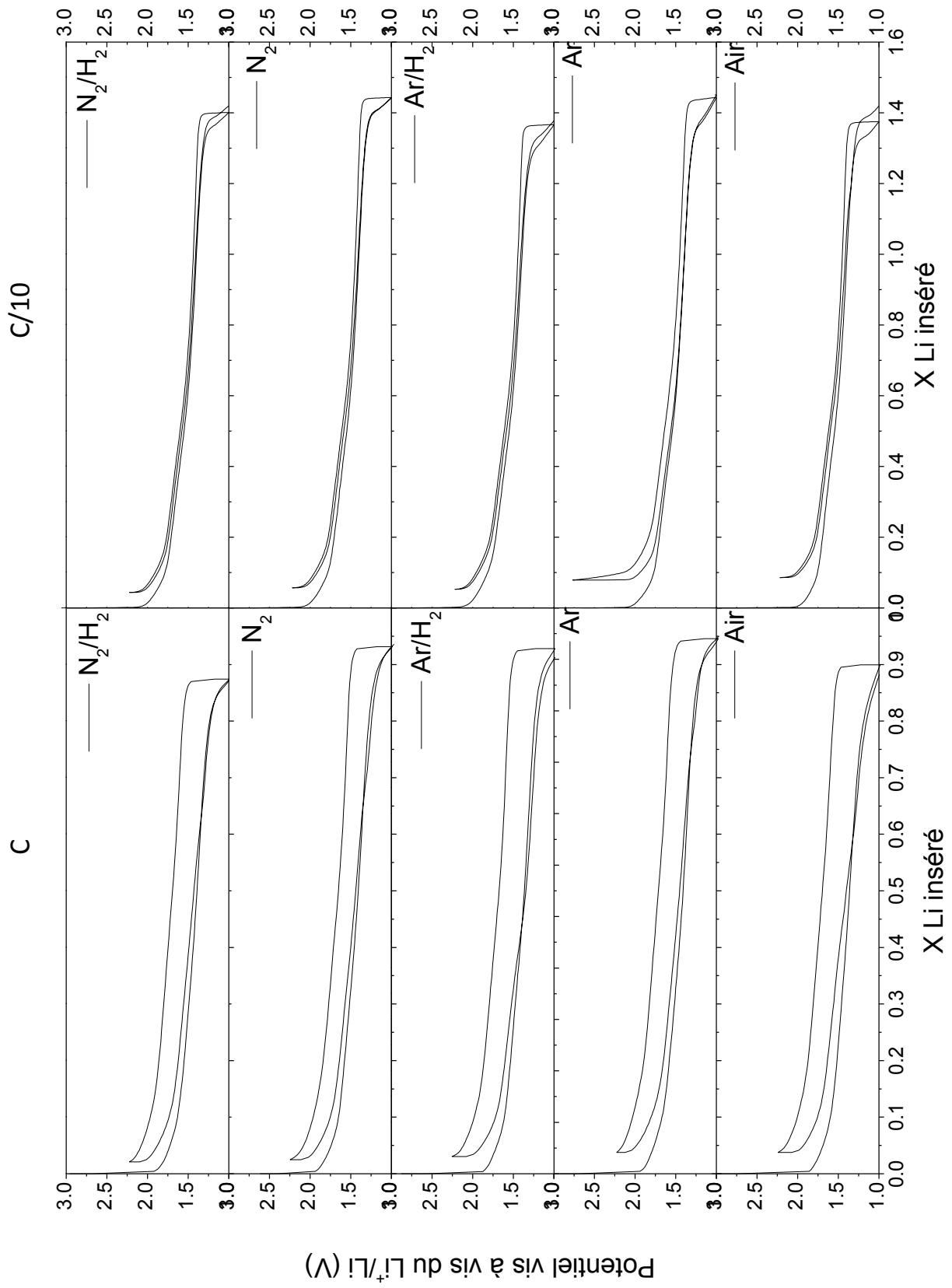


Figure 1 : Courbe galvanostatique de décharge/charge de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sous air et sous différentes atmosphères contrôlées (Ar, Ar/H_2, N_2, N_2/H_2) en régime C (à gauche) et C/10 (à droite).

3.2- Comportement de la ramsdellite avec ajout de carbone

Dans le cas présent des synthèses sous atmosphères contrôlées et ajout de carbone, nous allons comparer les comportements électrochimiques de la ramsdellite :

- En fonction du taux de carbone
- En fonction de l'atmosphère de synthèse.

i. En fonction du taux de carbone

Sous atmosphère d'argon hydrogéné (figure 2), l'ajout de carbone permet d'augmenter la capacité spécifique de la ramsdellite en régime C comme en régime C/10. La courbe galvanostatique présente toujours des changements de pentes indiquant les deux remplissages de sites mais on note l'apparition d'un plateau supplémentaire visible aussi bien en régime rapide qu'en régime lent aux alentours 1.55V. L'analyse de la courbe dérivée (figure 3) montre la présence d'un pic fin et intense indicatif d'un processus biphasé. Lors des caractérisations structurales nous avions mis en évidence la présence de la phase spinelle $Li_4Ti_5O_{12}$ (chapitre § I.5.5.3) pour les synthèses sous atmosphère d'argon hydrogéné. Les études électrochimiques préalablement entreprises sur les spinelles montrent un plateau aux alentours de 1.55V, caractéristique de la transformation de la phase spinelle ↔ NaCl.

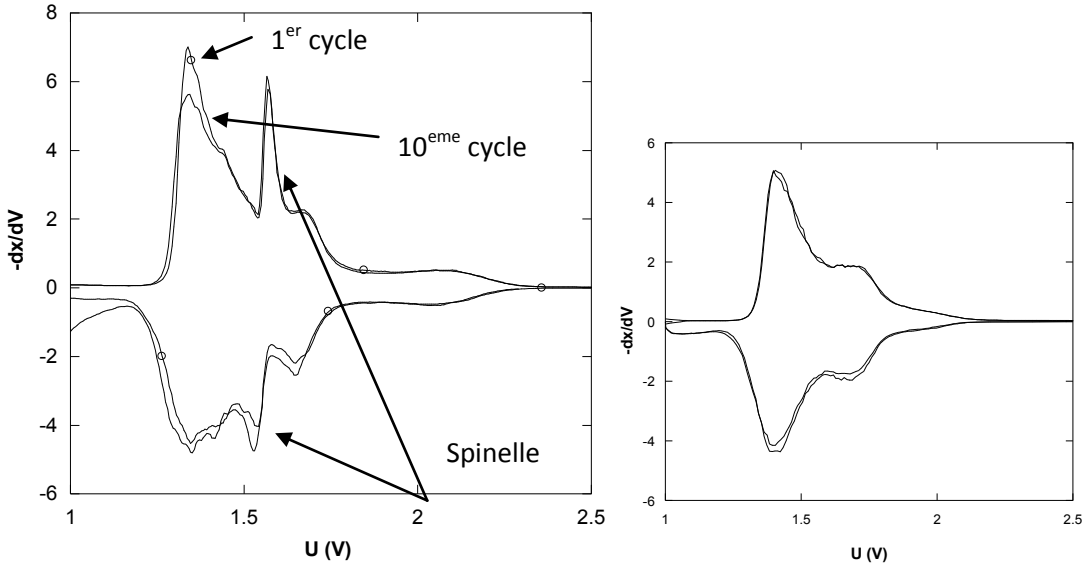


Figure 3 : Dérivée de la courbe galvanostatique de décharge/charge de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sous atmosphère contrôlée de Ar/H_2 en régime C/10 avec 10% de sucrose introduit (à gauche).Dérivée de la ramsdellite synthétisée sous Ar/H_2 en régime C/10 sans ajout de carbone (à droite).

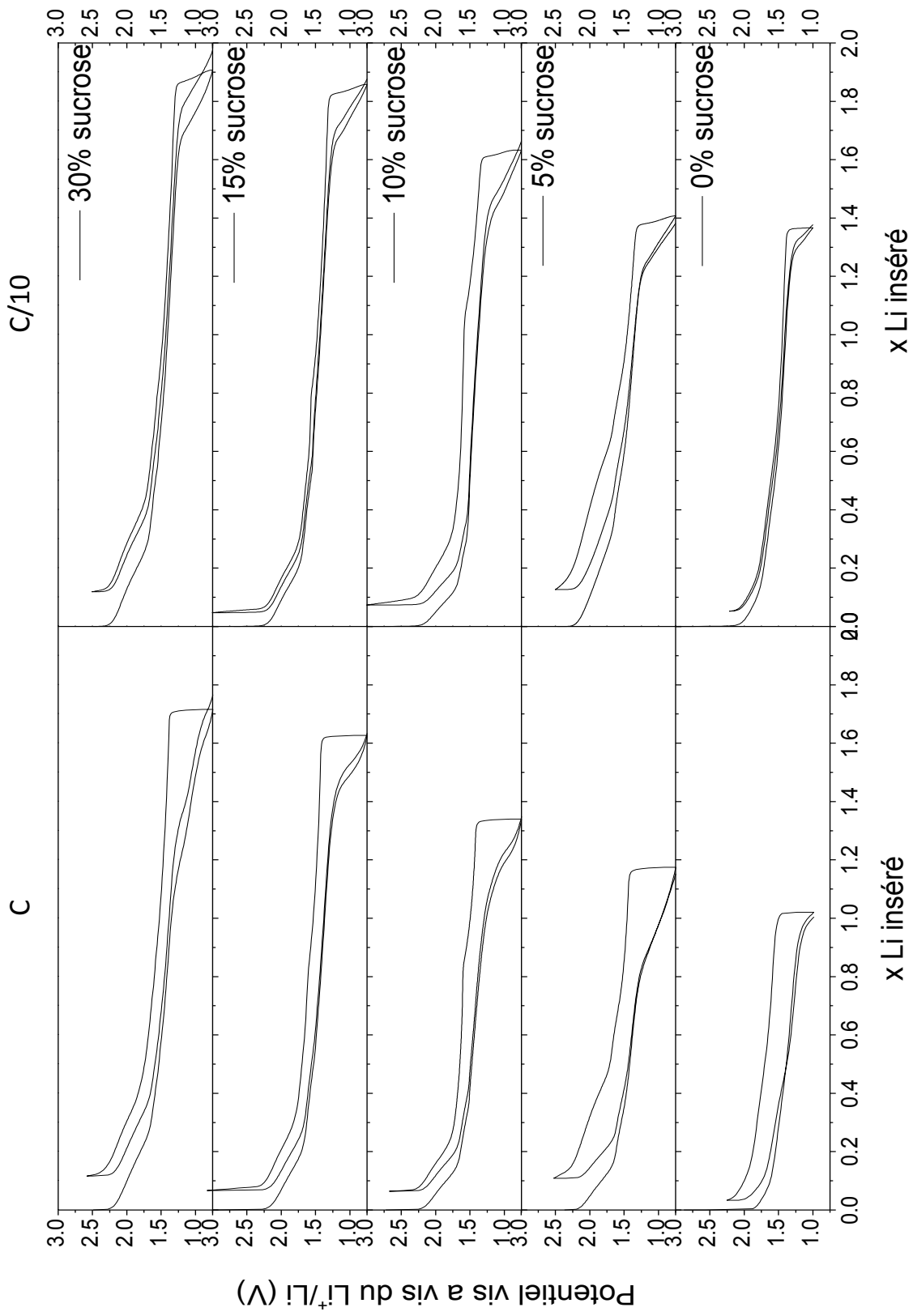


Figure 2 : Courbe galvanostatique de décharge/charge de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sous atmosphère contrôlée de Ar/H_2 en régime C (à gauche) et C/10 (à droite) en fonction du taux de carbone.

Les faibles taux de sucrose (5%) ne montrent guère d'amélioration par rapport à la ramsdellite synthétisée sans carbone, en revanche dès 10% de sucrose ajouté à la synthèse, on constate une augmentation du nombre de lithium inséré et donc de la capacité. En régime C/10 pour une ramsdellite sans carbone la capacité spécifique est de l'ordre de 130 $mAh.g^{-1}$, avec addition de 10% de sucrose on obtient une capacité spécifique de l'ordre de 180 $mAh.g^{-1}$. La ramsdellite avec 15% de sucrose présente la capacité la plus élevée de 190 $mAh.g^{-1}$ soit une valeur très proche de la capacité théorique de 198 $mAh.g^{-1}$. L'ensemble des résultats électrochimiques, quel que soit le gaz de synthèse, est regroupé dans le tableau 1 ci après.

Non dopés	échantillon	DRX			Dosage carbone	IR	Spectro. Raman	électrochimie						Allure courbe
									C			C/10		
		DRX	Sync	Vol				Cap.	Pol.	Irr.	Cap.	Pol.	Irr.	
N_2	0%	R	X	141.2	0%	-	Aucun	110	220	4	120	150	4	R
	5%	R	-	141.1	0.284%	+	++	100	250	10	120	120	20	R
	10%	R/S/T	-	141.1	0.352%	++	++	115	230	12	130	50	11	R+S
	10% (1020°C)	R/(S)	-	141	0.394%	++	++	115	250	4	150	65	10	R
	15%	R/S/T	-	140.8	0.796%	++	++	115	160	3	135	50	7	R+S
	20%	R/S/T	-	141.2	1.361%	+++	++	115	190	5	135	75	16	R+S
	30%	R/S/T	-	141.2	2.053%	+++	++	115	230	0.5	150	90	11	R+S
	40%	R/S/T	-	141.1	4.762%	+++	++	115	240	8	140	100	9	R+S
Ar	0%	R	X	140.9	0.002%	-	-	105	200	3	135	60	4	R
	10%	R	X	140.5	0.82%	+++	++	110	180	10	160	70	5	R
N_2/H_2	0%	R	X	136.3	0.007%	+	+	110	260	2	135	50	6	R
	10%	TiO_2R	X	137.6	0.978%	+++	+	160	140	5	200	60	10	TiO_2R
Ar/H_2	0%	R	X	141.2	0%	-	Aucun	110	250	8	130	70	6	R
	5%	R	-	140.5	0.802%	++	+++	130	220	10.5	130	80	7	R
	10%	R/S	-	140.4	1.085%	++	+++	120	310	8	160	40	10	R+S
	15%	R/S	X	140.7	1.248%	+++	+++	150	310	15	185	35	12	R+S
	20%	R/S	-	140.8	1.454%	+++	+++	150	330	15	185	50	13	R+S
	30%	R/S	-	140.7	3.797%	++	+++	160	340	15	190	40	12	R+S
	40%	R/S	x	140.5	5.241%	+	+++	150	330	17	190	40	19	R+S

R=Ramsdellite ; S=Spinelle ;T=TiO_2 rutile ; TiO_2R=TiO_2 Ramsdellite, +=peu visible ; ++ = visible, +++=très visible

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des différentes synthèses de la ramsdellite.

Les modifications structurales induites par la présence de carbone sous Ar/H_2 et la création d'un composite permettent d'avoisiner la capacité théorique de la ramsdellite tout en conservant ses propriétés électrochimiques, une bonne tenue en cyclage, une faible polarisation et une faible capacité irréversible (Tableau 1).

Par contre sous atmosphère contrôlée de N_2 (Figure 5), les améliorations en capacité ne sont que très faibles. On retrouve la forme en "S" de la courbe avec les changements de pente caractéristiques de la ramsdellite mais on n'observe pas de plateau supplémentaire (ni du pic dérivé caractéristique) dû à la présence d'une phase spinelle (figure 4). Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats des différentes caractérisations qui montraient la présence d'une phase rutile (susceptible d'abaisser les performances électrochimiques) et une très faible conservation du taux de carbone dans la ramsdellite structuralement non modifiée. Malgré la suppression de la phase rutile par augmentation de la température de synthèse, très peu d'amélioration de la capacité est observée (cas du 10% sucrose sur la figure 5). On note cependant une amélioration de la cyclabilité qui ne peut être attribuée qu'à la présence d'une faible quantité de carbone améliorant la conductivité puisqu'on ne constate pas la formation de composites.

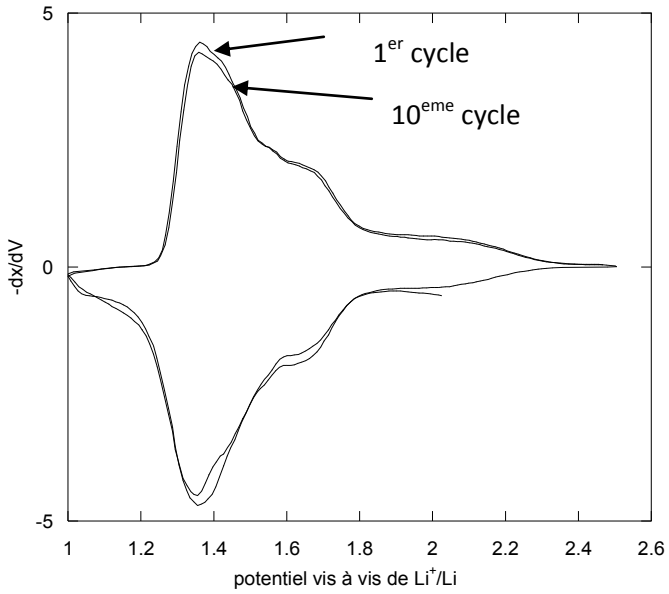


Figure 4 : Dérivée de la courbe galvanostatique de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sous atmosphère contrôlée de N_2 en régime C/10 avec 10% de sucrose introduit.

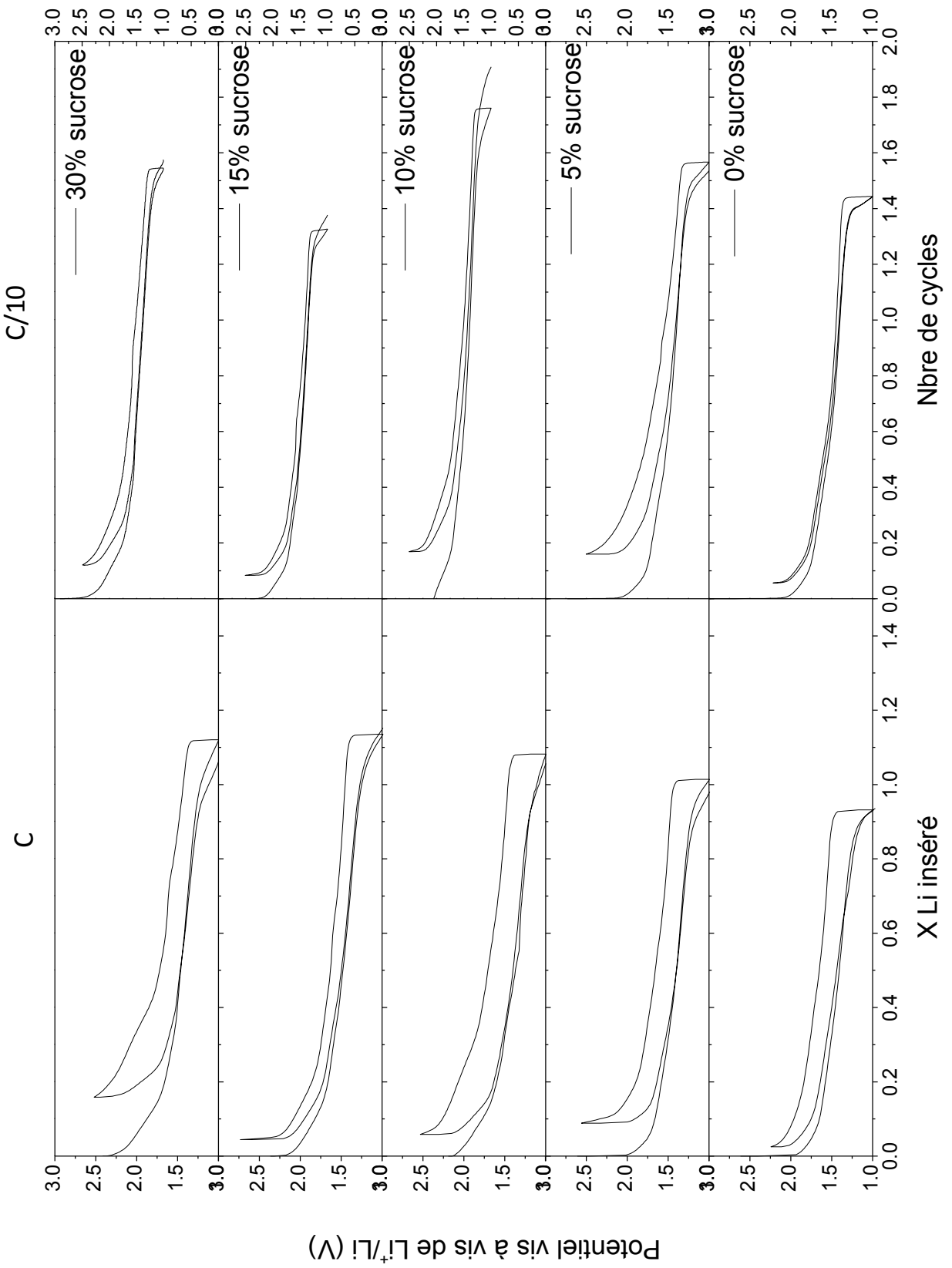


Figure 5 : Courbe galvanostatique de décharge/charge de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sous atmosphère contrôlée de N_2 en régime C (à gauche) et C/10 (à droite) en fonction du taux de carbone.

ii. Influence de l'atmosphère de synthèse

Nous venons de voir l'influence du taux de carbone au sein de la synthèse sous deux atmosphères différentes, azote et argon hydrogéné. Les résultats les plus prometteurs sont obtenus pour les synthèses sous Ar/H_2 avec 10 à 15% de taux de sucrose dans la synthèse. En deçà de ce pourcentage les capacités ne sont que légèrement accrues, la tenue en cyclage et la polarisation restent inchangées. Au-delà de 15% les capacités spécifiques sont améliorées mais on constate une dégradation de la tenue en cyclage et de la polarisation. Les tests électrochimiques des synthèses sous azote hydrogéné et argon ont été effectués sur des matériaux avec 10% de sucrose. Pour l'atmosphère d'azote et d'argon la courbe galvanostatique (Figure 6 et 7) présente une forme en "S" avec deux changements de pentes caractéristiques des deux sites d'accueil (T1 et T2). Sous azote aucune amélioration n'est apportée par rapport aux synthèses sous air, alors que sous argon, la capacité en régime C/10 est de 160 $mAh.g^{-1}$ et en régime C de 125 $mAh.g^{-1}$. Ces améliorations de la capacité sont corroborées au taux de conservation du carbone (bien qu'inférieur à celui gardé sous Ar/H_2). En augmentant le taux de sucrose sous argon, nous avons vu en diffraction des rayons X, un dédoublement des pics de diffraction indiquant la création d'un composite ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ (pauvre en lithium)/ $Li_2Ti_3O_7$ (riche en lithium).

Sous atmosphère contrôlée de N_2/H_2, on constate une grande modification sur la courbe galvanostatique avec l'apparition d'un épaulement entre 2.3V et 1.5V. Cet épaulement est caractéristique de la courbe de TiO_2 ramsdellite. Les capacités spécifiques sont comprises entre 180-200$mAh.g^{-1}$ en régime C/10 et 140-160$mAh.g^{-1}$ en régime C, ce qui peut apparaître comme faible par rapport à la capacité théorique de TiO_2 ramsdellite ($C_{théo.}$=336$mAh.g^{-1}$) mais très élevé par rapport à la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$. Ces résultats sont en accord avec les analyses structurales qui montraient une phase très pauvre en lithium proche de TiO_2 ramsdellite. On confirme ainsi sous N_2/H_2 la création d'un composite TiO_2 ramsdellite faiblement lithié/Li_2TiO_3 (riche en lithium).

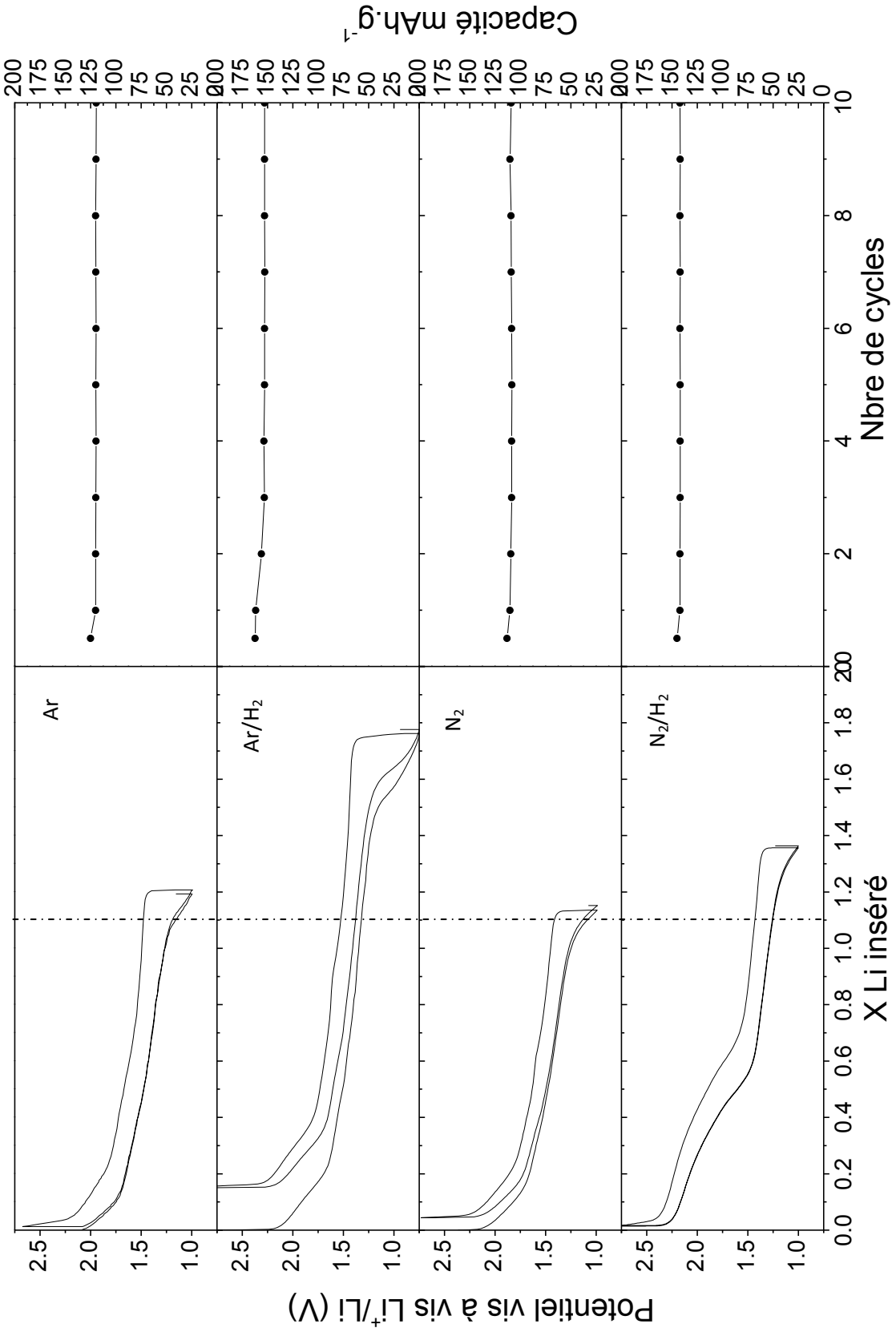


Figure 6 : Comparaison des courbes galvanostatique de décharge/charge de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sous différentes atmosphères contrôlées (N_2, N_2/H_2, Ar/H_2, Ar) en régime C avec 10% de sucrose. La ligne en pointillée indique le nombre de lithium inséré pour une ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sans carbone.

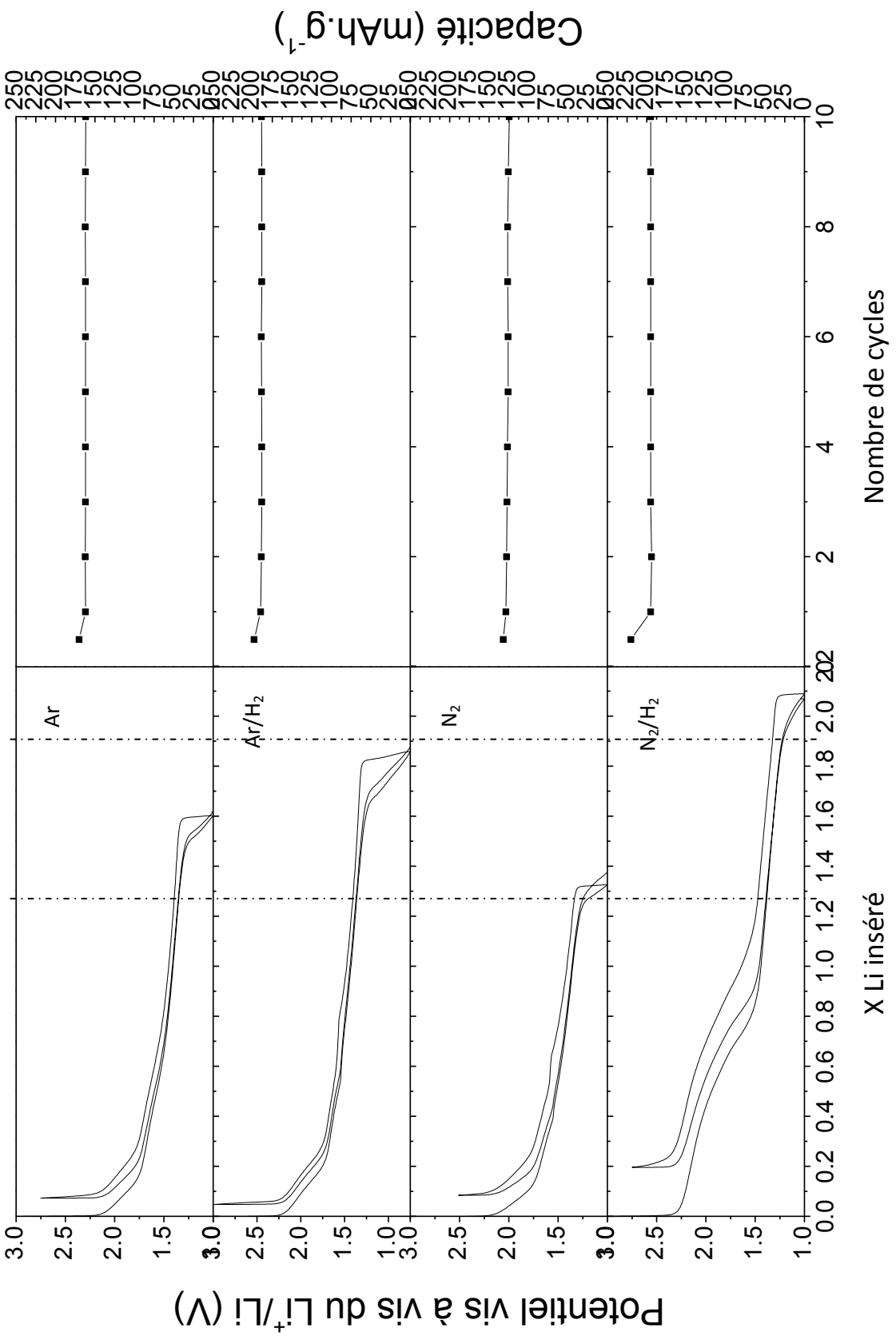


Figure 7 : Comparaison des courbes galvanostatique de décharge/charge de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sous différentes atmosphères contrôlées (N_2, N_2H_2, Ar/H_2, Ar) en régime C/10 avec 10% de sucrose. La ligne en pointillée indique le nombre de lithium inséré pour une ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ sans carbone

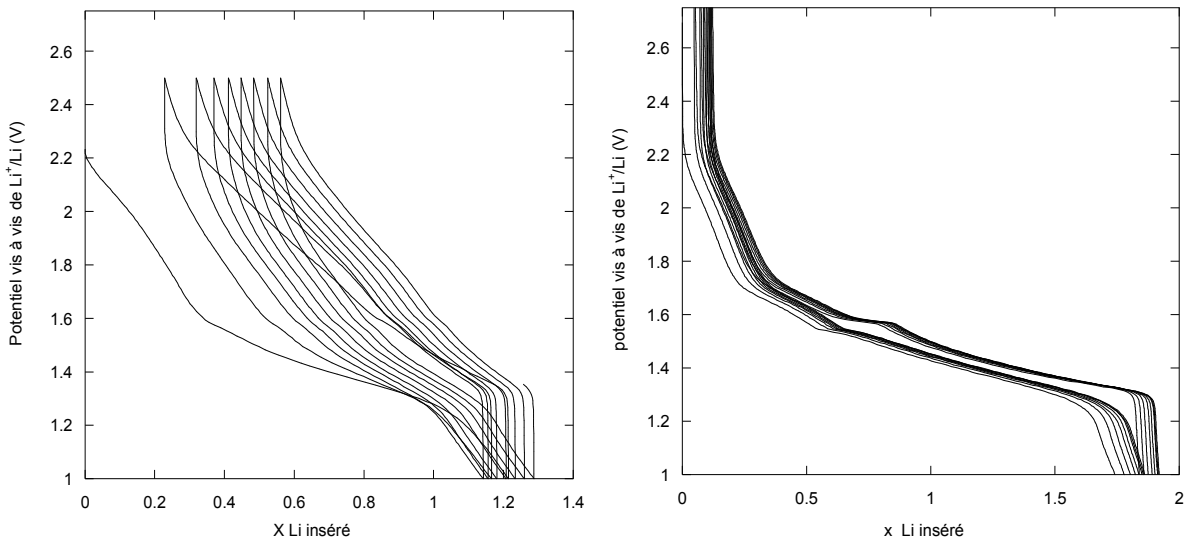
Nous avons vu au travers de ces différents exemples, l'influence de l'atmosphère de synthèse. L'argon hydrogéné permet de conserver le carbone au sein de la structure et d'atteindre pour la première fois la capacité théorique de la ramsdellite et ce corrélativement à la formation d'un composite dans l'électrode. Est-ce légitime de parler de composites? En d'autres termes y a-t-il des interactions entre les phases formées *in situ* lors de la synthèse ou est ce plutôt un simple mélange de phases ?

4- Composite ou mélange ?

Afin de vérifier l'effet "composite" induit par le carbone lors de la synthèse, nous avons préparé des mélanges correspondant aux phases identifiées dans différents échantillons de la ramsdellite préparés avec ajout de carbone sous les différentes atmosphères.

4.1- Ramsdellite avec carbone actif

Le premier test a consisté à créer, sous argon hydrogéné, un carbone actif en pyrolisant du sucrose dans les mêmes conditions de synthèse que celles utilisées pour l'obtention de la ramsdellite, puis à le mélanger à une ramsdellite synthétisée sous atmosphère contrôlée d'Ar/H_2. Ce mélange est testé en électrochimie dans les mêmes conditions de préparation d'électrode et de cyclage (C/10) et comparé à celui d'une ramsdellite synthétisée avec ajout de 15% d'agent carboné *in situ*. Les courbes galvanostatiques (Figure 8) montrent clairement une amélioration très significative de la capacité pour la ramsdellite synthétisée avec 15% de sucrose, par rapport au mélange ramsdellite/carbone actif. L'ajout de carbone améliore nettement les propriétés électrochimiques si et seulement si, il est introduit avant le traitement thermique induisant alors la formation du composite actif électrochimiquement (ramsdellite modifiée + spinelle).



(a) (b)

Figure 8 : Comparaison de courbes galvanostatiques (a) ramsdellite non dopée sans carbone mélangée avec 15% de carbone actif (b) ramsdellite non dopée avec 15% sucrose introduit *in situ*

4.2- Ramsdellite avec addition de spinelle

Pour confirmer l'intérêt de la création de composite de manière *in-situ*, nous avons préparé une électrode du mélange : 15% phase spinelle et 85% de phase ramsdellite (a priori équivalent au composite formé sous Ar/H_2 à partir de la synthèse avec ajout de sucrose), que nous avons fait cycler dans les mêmes conditions.

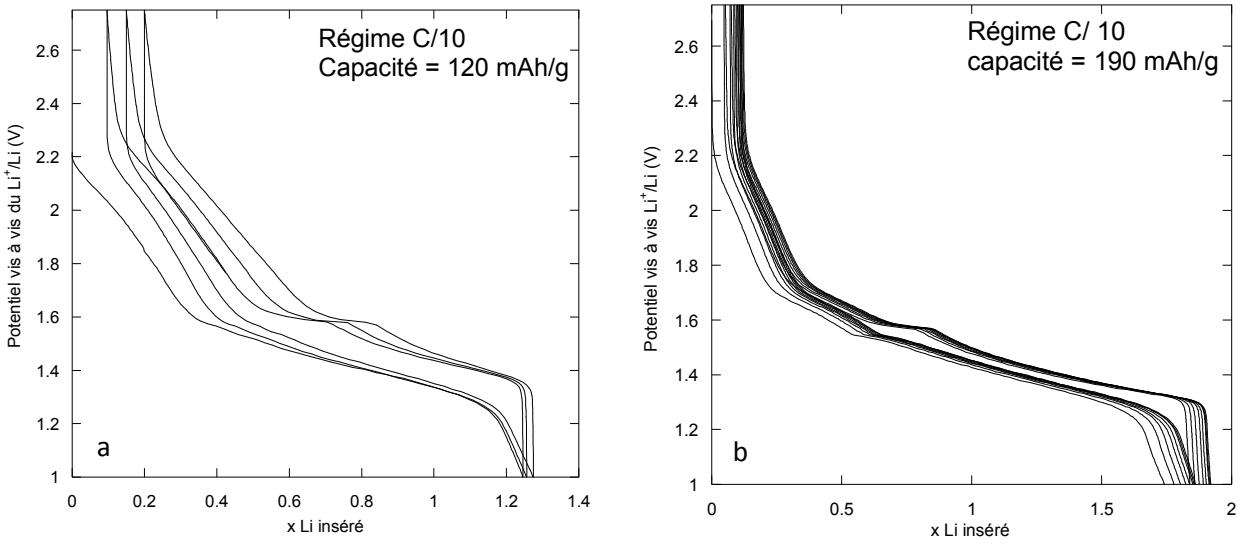


Figure 9 : Comparaison de courbes galvanostatiques (a) ramsdellite non dopée sans carbone mélangée avec 15% de spinelle (b) ramsdellite non dopée avec 15% sucrose introduit *in situ*.

La similarité de forme entre les deux courbes galvanostatiques confirme que le composite formé in-situ dans R-15 (Ramsdellite préparée avec 15% de sucrose) est bien une ramsdellite/spinelle avec des processus monophasés et un processus biphasé réversible (1.55V). Par contre la meilleure capacité, cyclabilité et plus faible polarisation de R-15 (Figure 9b) par rapport au mélange (Figure 9a) confirment que le composite spinelle/ramsdellite créé *in-situ* est à l'origine d'une amélioration significative de la capacité spécifique.

La préparation *in-situ* du composite n'est pas équivalente à un simple mélange de phases ramsdellite + spinelle, probablement du fait de "l'intimité du mélange" des phases créées et du fait de l'optimisation des interfaces entre les différentes phases du composite.

Les différents résultats obtenus pour les ramsdellites synthétisées sous atmosphères contrôlées montrent l'avantage de conserver le carbone au sein du matériau (excepté sous N_2). Les résultats obtenus en électrochimie confirment les résultats obtenus en diffraction des RX sur la nature des composites formés. La création de composites permet ainsi d'améliorer les performances électrochimiques jusqu'à égaler la capacité théorique. Les différents composites observés vont être analysés en diffraction des RX *in-situ* afin d'identifier les effets du carbone sur les mécanismes électrochimiques lors de l'insertion et de la désinsertion du lithium. Les différentes analyses vont concerner les composites:

- Spinelle/ramsdellite obtenus sous atmosphère contrôlée de Ar/H_2
- TiO_2 ramsdellite/ Li_2TiO_3 obtenus sous atmosphère contrôlée de N_2/H_2
- $Li_2Ti_3O_7$ (pauvre en lithium)/$Li_2Ti_3O_7$ (riche en lithium) obtenus sous atmosphère contrôlée de Ar.
- $Li_2Ti_3O_7$ obtenus sous atmosphère contrôlée de N_2 pour vérifier si le carbone se situe aux joints de grains.

5- Analyse du mécanisme in-situ

5.1- La ramsdellite sous air

La ramsdellite sous air ne sera pas détaillée dans cette étude car les résultats sont similaires à ceux observés par le groupe de Garcia-Alvarado (*chapitre I § II.1.5.ii*).

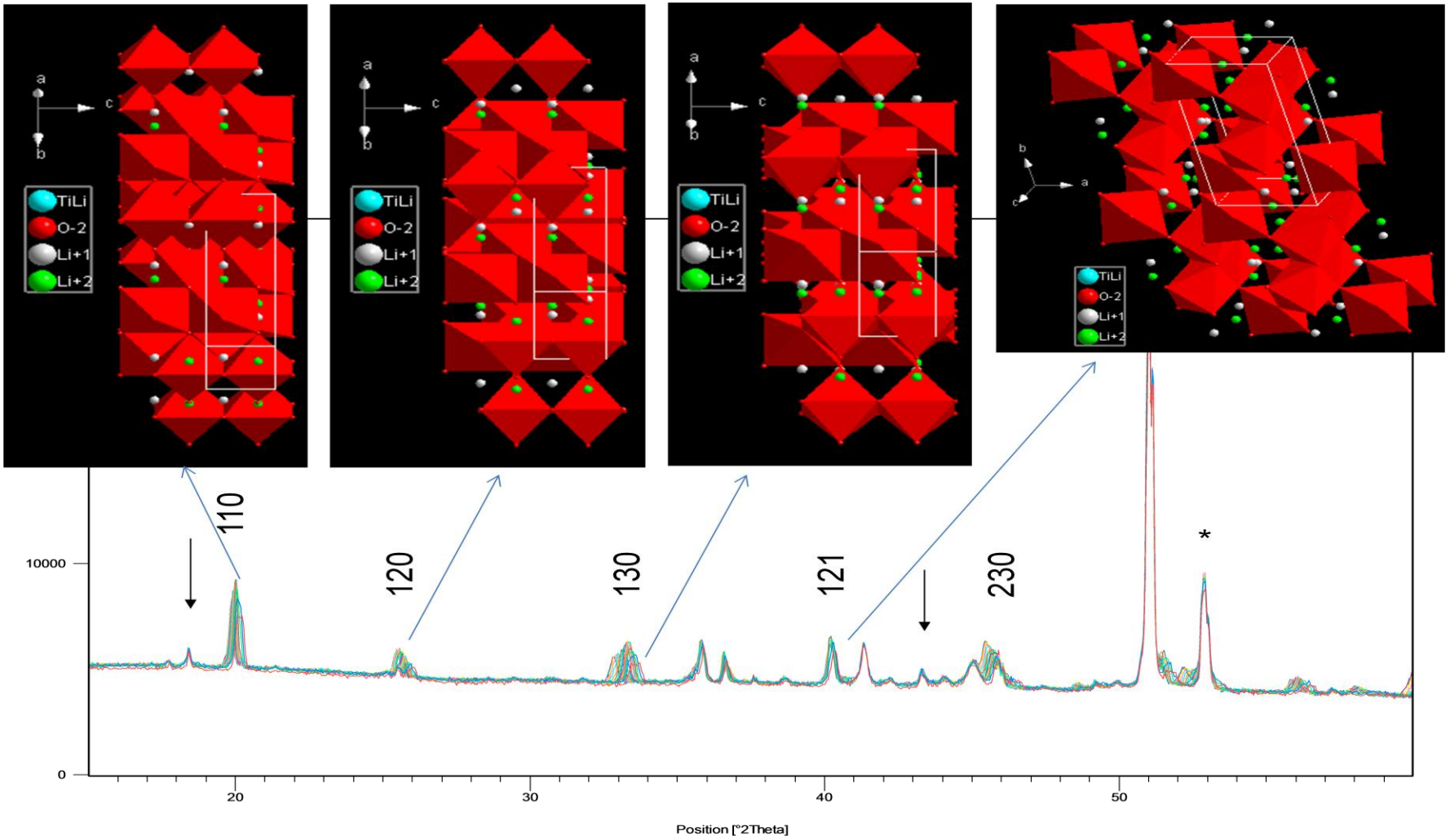


Figure 10 : DRX *in situ* de la décharge d'une ramsdellite sans carbone sous Ar/H_2, avec les plans affectés par l'insertion de lithium.

La ramsdellite présente une diminution du volume de la maille lors de l'insertion du lithium affectant essentiellement les paramètres a et b, contrôlant la taille des canaux. Lors de la désinsertion du lithium, on retrouve une expansion de maille légèrement inférieure à la diminution provoquée lors de la décharge.

Nous allons maintenant comparer ces résultats DRX *in-situ* avec ceux d'une ramsdellite synthétisée sans ajout de carbone sous atmosphère de Ar/H_2.

5.2- La ramsdellite sans carbone sous Ar/H_2

Nous avons vu jusqu'à présent que le changement d'atmosphère pour la synthèse de la ramsdellite ne présentait pas de modifications structurales marquantes.

i. Décharge

On note que certains plans de diffraction ne sont pas affectés par l'insertion du lithium alors que d'autres le sont de manière très significative (Figure 10 et 11). Les plans (110), (120), (130), (230) contrôlant la taille des canaux sont les plus modifiés. Les paramètres de maille évoluent en début de décharge mais se stabilisent très vite aux alentours de 0.4Li (Figure 11). Le paramètre a croit de moins de 1% en cours de décharge alors que le paramètre b décroit au début de la décharge jusqu'à 0.5Li puis croit de 1.5%. Le paramètre c décroit (1%) dès le début de la décharge et ce jusqu'à la fin de la décharge. Ces évolutions "s'équilibrent" puisqu'on constate une faible expansion de 1.5% du volume de maille lors de la décharge. Cette évolution des paramètres de maille correspond au remplissage successif des sites des canaux du lithium comme décrit dans la littérature, 40% du premier site d'insertion du lithium (T1) et 60% de remplissage du second site (T2). Les différentes pentes de la courbe galvanostatique lors de la décharge correspondent au remplissage des deux sites T1, T2, ce qui confirme que le mécanisme est le même que celui mis en évidence pour la ramsdellite préparée sous air.

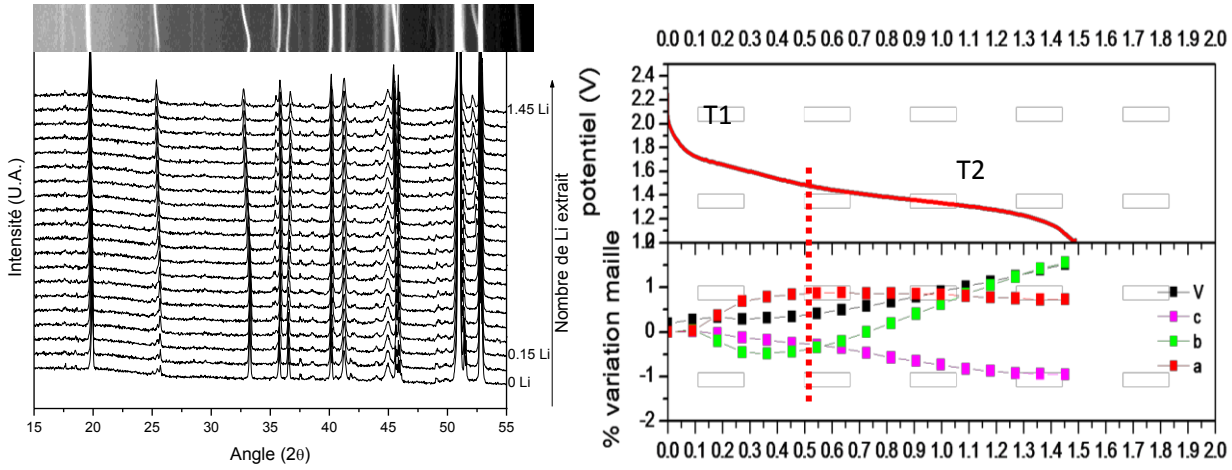


Figure 11 : DRX *in situ* de la décharge d'une ramsdellite sans carbone sous Ar/H_2 (à gauche) et évolution des paramètres et volume de maille de la ramsdellite pendant la décharge (à droite).

ii. Charge

Au cours de la charge ce sont les plans affectés lors de la décharge qui sont de nouveau modifiés (Figure 12). Les paramètres de maille évoluent à l'inverse par rapport à la décharge. Pour le paramètre a on ne constate qu'une diminution de l'ordre de 1%. En revanche le paramètre b décroit de 2% rapidement dès le début de la charge, jusqu'à 0.75 Li puis se stabilise. Le paramètre c croit de manière monotone pendant toute la charge, de 0.75% par rapport à la fin de la décharge. On observe une décroissance assez monotone du volume de la maille tout au long de la charge de l'ordre de 2 %.(Figure 12)

L'insertion de lithium dans la ramsdellite provoque une expansion volumique de l'ordre de 1.5% en décharge et une diminution de l'ordre de 2% en charge. Ces résultats sont, en désaccord avec la publication de Garcia Alvarado qui montre une diminution du volume de la maille tout au long de la décharge. Cette différence signifie qu'un réarrangement structural différent s'opère pour la ramsdellite synthétisée sous Ar/H_2 et sous air qui peut être induit par un déficit en oxygène sous atmosphère inerte. Quoi qu'il en soit dans les deux cas de figure l'insertion topotactique du lithium conduit à une très faible expansion volumique comparée à celle observée pour les matériaux intermétalliques (*p.142*). Les résultats obtenus sous Ar/H_2 sont similaires aux résultats obtenus sous les autres atmosphères contrôlées, et seul le cas Ar/H_2 est développé ici.

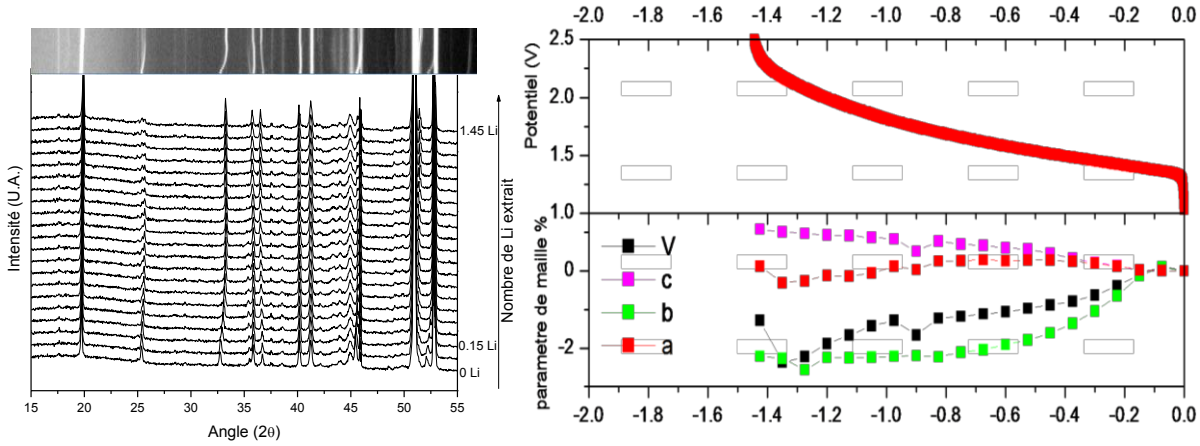


Figure 12 : DRX *in situ* de la charge d'une ramsdellite sans carbone sous Ar/H_2 (à gauche) et évolution des paramètres et volume de maille de la ramsdellite pendant la charge (à droite).

Nous allons maintenant analyser les résultats en cyclage pour les ramsdellites synthétisées sous atmosphère contrôlée avec ajout de carbone.

5.3- La ramsdellite avec carbone sous Ar/H_2

i. Décharge

On observe les mêmes phénomènes que pour la ramsdellite sans carbone, c'est à dire le déplacement des pics hk0 traduisant l'augmentation des paramètres a et b liés à l'expansion des canaux, corrélée à l'insertion du lithium dans les deux sites d'accueil T1 et T2. Par contre cette évolution stérique ($\Delta a/a=1.6\%$ et $\Delta b/b=3.2\%$) n'est pas linéaire (comme pour la ramsdellite sans carbone). Le paramètre a croit de 1% entre 0 et 0.5Li, correspondant au remplissage du site T1, puis de 0.5% correspondant au remplissage du site T2. A l'inverse, le paramètre b croit de 0.5% pendant l'insertion de 0.6 Li puis de 3% ensuite. Le paramètre c par contre ne montre guère d'évolution pendant l'insertion du premier lithium, et au delà de 1 Li il décroit de 2% jusqu'à la fin de la décharge. Le volume de maille augmente de 3.5% sur l'ensemble de la décharge.

Comme pour la ramsdellite de référence la première partie de la courbe galvanostatique correspond au remplissage de T1 (40%). Ensuite un plateau de potentiel, correspondant à l'insertion de 0.2Li à 1.55V, est attribué au mécanisme biphasé transformant la phase de type spinelle (précédemment mise en évidence) en NaCl. Enfin la dernière partie de la courbe est caractéristique du processus monophasé avec le remplissage

de 60% du site T2. Il semble donc que dans ce cas de figure, l'insertion de carbone au sein de la structure ne favorise pas forcément un des deux sites (par rapport à la situation sans carbone).

Les pics de diffraction de la phase spinelle (18.4°) ne semblent pas modifiés lors de la décharge, ni en forme, ni en position angulaire. Cette observation est en accord avec le mécanisme de transformation de la phase spinelle en NaCl, décrite dans la littérature [144], qui implique des transformations structurales non détectables par DRX. Suivant ce processus on observe un plateau (U=1.5V) dans l'évolution de la courbe de potentiel et de volume en fonction du nombre de lithium (figure 13).

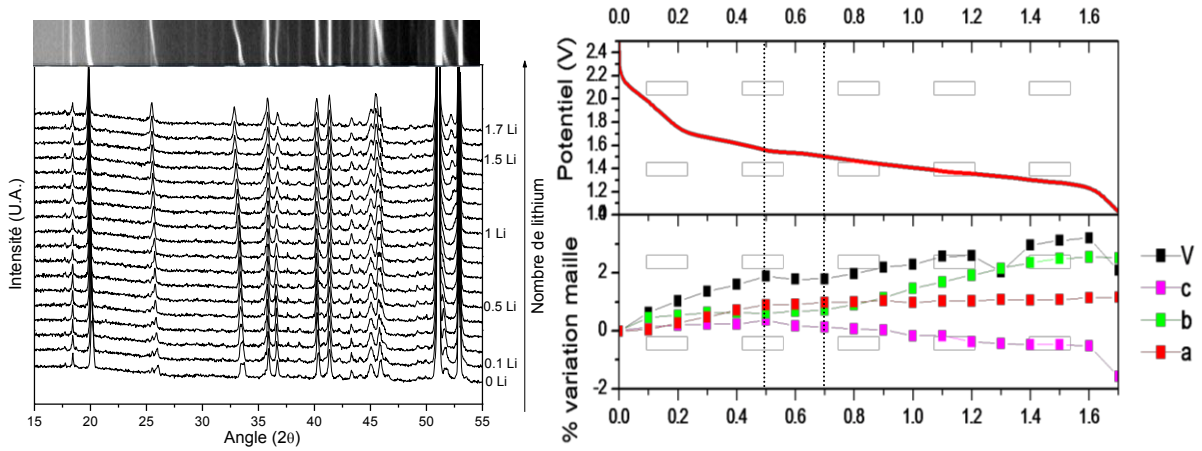


Figure 13 : DRX *in situ* de la décharge d'une ramsdellite synthétisée sous Ar/H_2 avec 10% de sucrose pendant la décharge (à gauche) et évolution des paramètres de maille et du volume (à droite).

ii. Charge

Au cours de la charge ce sont les mêmes plans de diffraction de la ramsdellite qui sont affectés que lors de la décharge. Comme attendu, aucune modification des pics (18.4°) liés à la transformation NaCl→ spinelle n'est décelée (figure 14).

Le paramètre a n'évolue pas pendant la désinsertion de 1 lithium puis diminue jusqu'à la fin de la charge d'environ 1%. Le paramètre de maille b diminue dès le début de la charge de l'ordre de 2% jusqu'à x= 1Li, pour ne plus évoluer. Le paramètre c croit de 0.4% dès le début de la charge et se stabilise après la désinsertion de 1Li. Ces évolutions se résument par une décroissance régulière du volume tout au long de la charge de 2.5%, excepté dans la zone de potentiel U≈1.6V, ou la transition NaCl → spinelle.

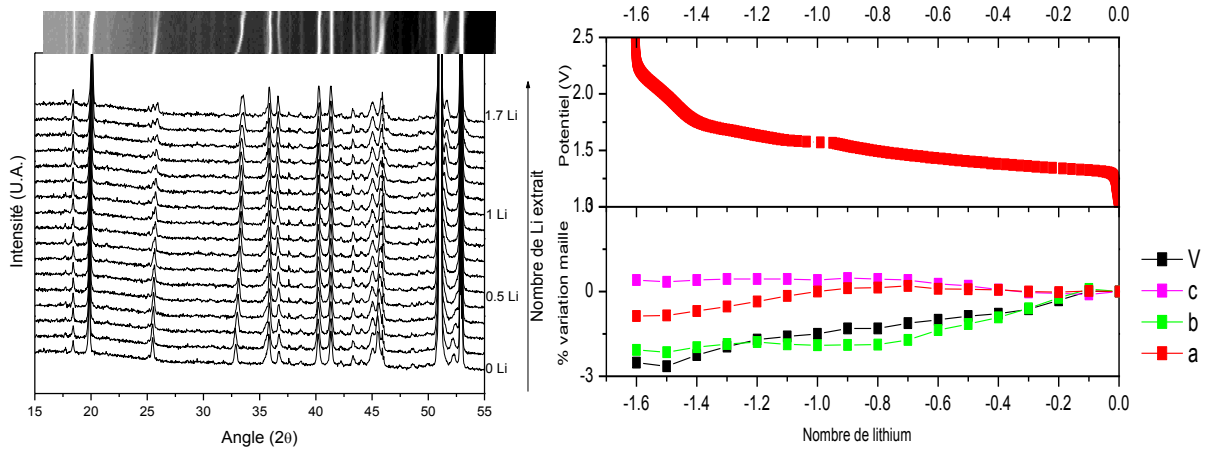


Figure 14 : DRX *in situ* de la charge d'une ramsdellite synthétisée sous Ar/H_2 avec 10% de sucrose pendant la charge (à gauche) et évolution des paramètres de maille et du volume (à droite).

Les composantes de l'électrode (identifiées en première partie), spinelle et ramsdellite sont soumises à des transformations électrochimiques en décharge et en charge, attendues pour l'une et l'autre, à savoir :

- Transformation type solution solide, de même type que celle observée pour la ramsdellite sans carbone, provoquant une expansion volumique de la maille ramsdellite de l'ordre de 2.5 % en décharge et une diminution de l'ordre de 2.5% en charge
- Transformation spinelle-NaCl réversible.

Enfin durant la décharge, on constate que l'expansion volumique est plus importante dans la ramsdellite contenant le carbone et synthétisée sous Ar/H_2 que dans celle n'en contenant pas. En conclusion sous Ar/H_2, le carbone structural est responsable de la création de composite spinelle/ramsdellite pendant la synthèse et modifie l'agencement des canaux de la ramsdellite permettant ainsi des insertions de lithium supplémentaires à l'origine de l'augmentation de la capacité.

5.4- La ramsdellite avec carbone sous N_2/H_2

i. Décharge

Comme dans les cas précédents, on remarque que les seuls plans (hk0) sont modifiés par l'insertion du lithium. Rappelons que sous N_2/H_2, le composite TiO_2 ramsdellite/Li_2TiO_3 a été caractérisé par DRX.

Le pic principal de la ramsdellite ou de TiO_2 ramsdellite (110) (≈20°) évolue de manière monotone vers les bas angles indiquant ainsi un enrichissement en lithium de la phase ramsdellite *(chapitre III § I.3.3.iii).* On remarque une évolution en deux temps de ce pic, rapide de x=0 à x=1 (Δa/a=2%; Δb/b=1.4%; Δc/c=0%) et plus lente de x=1 à x=2 (Δa/a=0%; Δb/b=2%; Δc/c=-0.7%) correspondant aux deux pentes observées sur la courbe galvanostatique en décharge comme en charge. La première pente de la courbe galvanostatique correspond à l'insertion dans TiO_2 ramsdellite (entre 2.2 et 1.5V) avec l'occupation partielle du site T1 puis la seconde partie est un plateau de potentiel correspondant au remplissage partiel du site T2 de TiO_2 (processus biphasé). On remarque que l'insertion dans le site T1 correspond à un nombre de lithium plus faible que dans le cas de la ramsdellite sans carbone (50% au lieu de 60%), alors que l'insertion d'un plus grand nombre de lithium se fait dans le site T2 (50% au lieu de 40%).

Le paramètre de maille a présente une évolution en deux temps comme la courbe galvanostatique, de 1% correspondant à l'insertion d'environ 1 Li (épaulement sur la courbe galvanostatique) puis de 0.5% correspondant à l'insertion de 1 Li. Le paramètre b augmente de 3.5% en deux temps avec une évolution relativement faible jusqu'à 1 Li, puis de 2.5% jusqu'à 2 Li. Enfin le paramètre c décroit de 1% (Δc/c), également en deux temps.

L'insertion de lithium affecte les paramètres de maille a et b, paramètres contrôlant la taille des canaux, ce qui se traduit par une expansion volumique de plus de 4%. La structure ramsdellite réagit donc au lithium de manière similaire avec ou sans la présence de carbone, qu'il soit inséré sous Ar/H_2 ou N_2/H_2, bien que le composite formé soit différent.

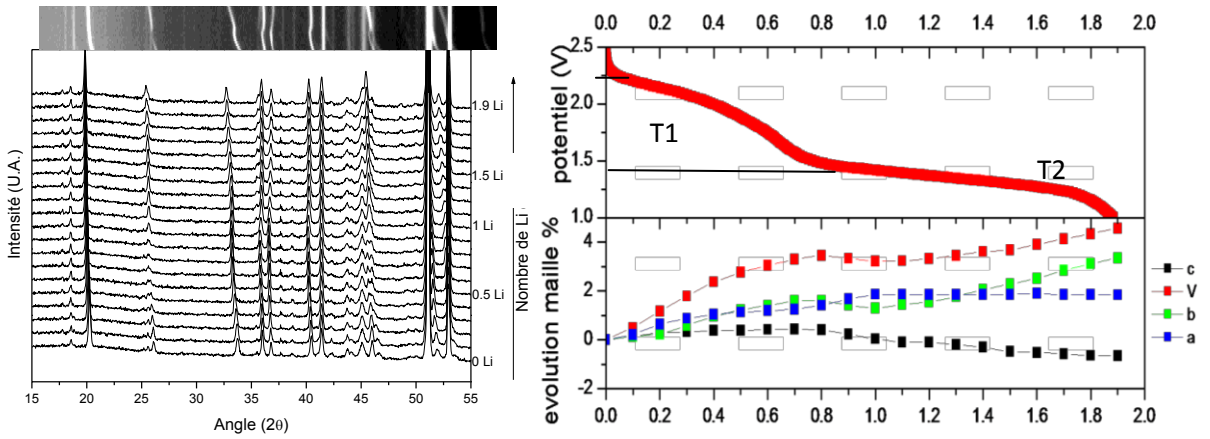


Figure 15 : DRX in-situ de la décharge de la ramsdellite synthétisée sous N_2/H_2 avec 10% de sucrose (à gauche), évolution des paramètres et volume de maille (à droite).

ii. Charge

L'évolution des paramètres de maille s'inverse par rapport à la décharge en accord avec la réversibilité des phénomènes électrochimiques observés sur la courbe galvanostatique (épaulement caractéristique de TiO_2 ramsdellite).

Le paramètre a n'évolue pas pendant la désinsertion de 1 lithium puis diminue jusqu'à la fin de la charge d'environ 2%. Le paramètre de maille b diminue globalement de 3%, de 2% pendant la désinsertion de 1 Li, puis plus modérément de 1% jusqu'à la fin de la charge. Enfin et comme lors de la décharge le paramètre c n'évolue que de 1% (figure 16). Globalement la maille subit une diminution de volume de 4% en deux temps, de manière réversible à l'observation faite en décharge.

Comme précédemment, on constate durant le cyclage un remplissage quasi-équivalent entre le site T1 et le site T2, avec le site T2 légèrement plus occupé que le site T1.

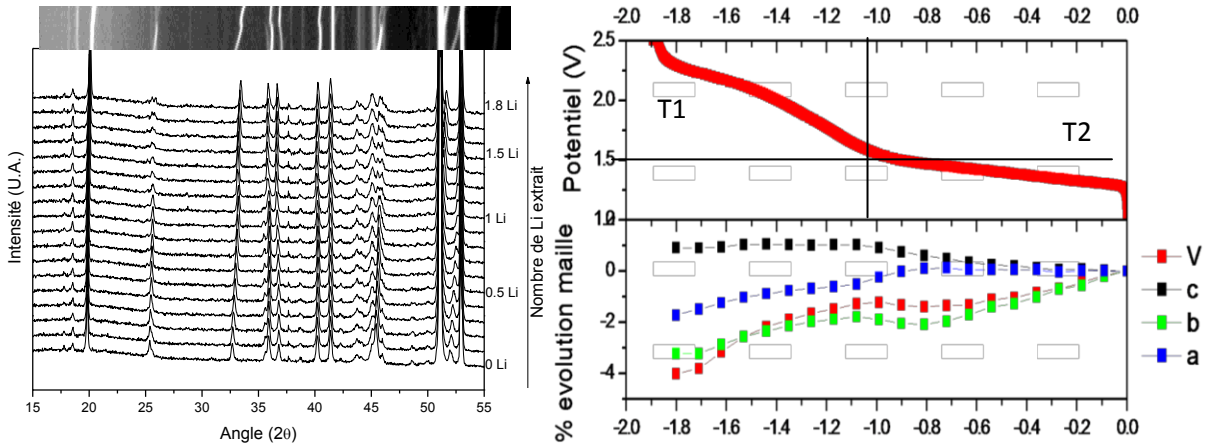


Figure 16 : DRX in-situ de la charge de la ramsdellite synthétisée sous N_2/H_2 avec 10% de sucrose (à gauche), évolution des paramètres et volume de maille (à droite).

Finalement, la phase principale TiO_2 ramsdellite se comporte de la même manière qu'en absence de carbone, avec le remplissage successif des sites T1 et T2, dans des proportions légèrement différentes.

5.5- La ramsdellite avec carbone sous Ar

ii. Décharge

Le paramètre a croit de moins de 1% en cours de décharge alors que le paramètre b décroit très peu au début de la décharge jusqu'à 0.7Li puis croit de 1.7%. Le paramètre c décroit de moins de 1% dès le début de la décharge et ce jusqu'à la fin de la décharge (figure 17). Ces évolutions s'équilibrent puisque pour le volume de la maille, on constate une expansion lors de la décharge limitée à 1.75%. L'évolution des paramètres de maille correspond au remplissage successif des sites du lithium de la ramsdellite, de 45% de T1 et de 55% de T2, en accord avec les différentes pentes de la courbe galvanostatique. Le mécanisme est donc le même que celui mis en évidence pour la ramsdellite bien que dans le cas présent un composite $Li_2Ti_3O_7$ riche en lithium/$Li_2Ti_3O_7$ pauvre en lithium ait été mis en évidence.

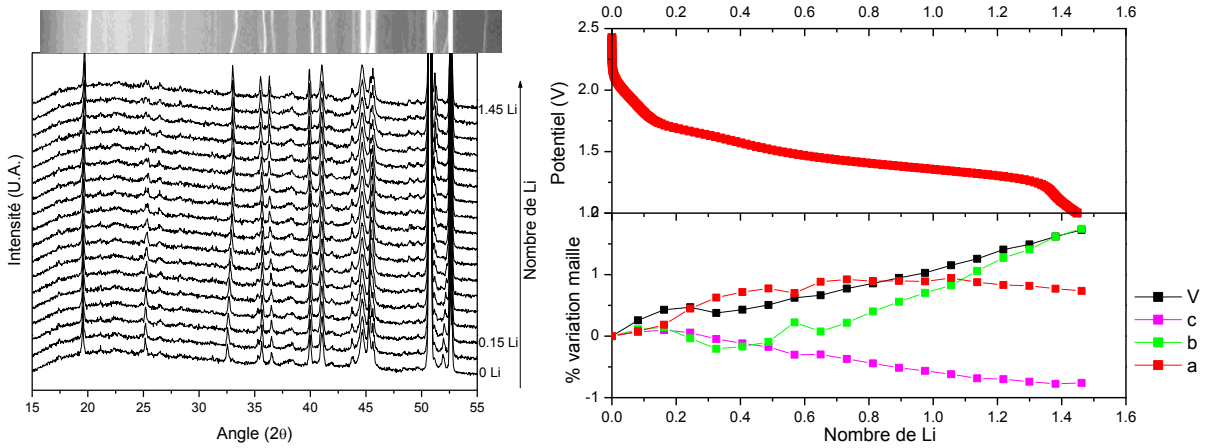


Figure 17 : DRX *in situ* de la décharge d'une ramsdellite sans carbone sous Ar (à gauche) et évolution des paramètres et volume de maille (à droite).

iii. Charge

Au cours de la charge ce sont les plans affectés lors de la décharge qui sont de nouveau modifiés (Figure 18). Les paramètres de maille évoluent à l'inverse par rapport à la décharge. Le paramètre a diminue de 1.4% (Δa/a), alors que le paramètre b décroit de 2% lors de la désinsertion de 0.8Li puis se stabilise jusqu'à la fin de la charge. Le paramètre c croit de 0.85% de manière monotone pendant toute la charge. On observe une décroissance

assez monotone du volume de la maille tout au long de la charge de l'ordre de 1 % (Figure 18).

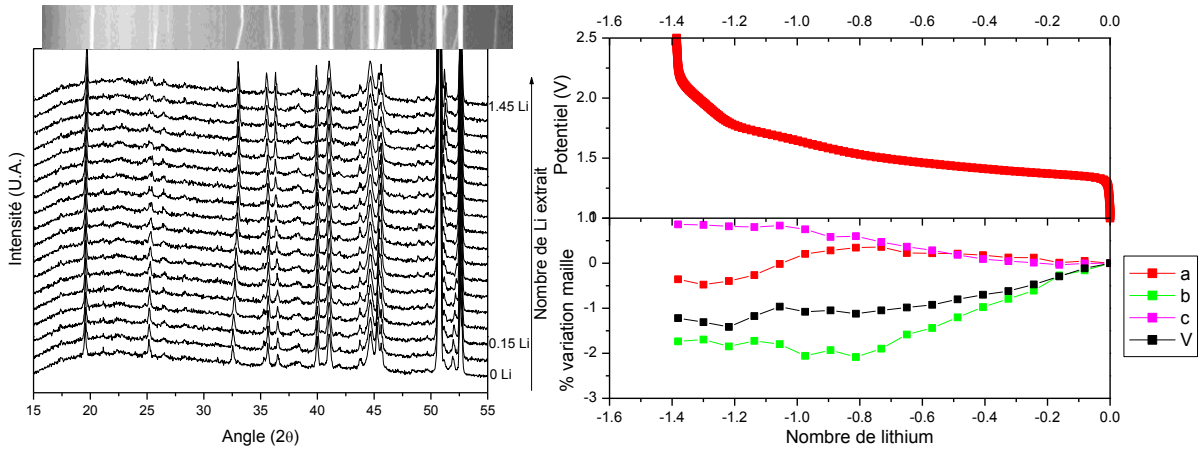


Figure 18 : DRX *in situ* de la charge d'une ramsdellite sans carbone sous Ar (à gauche) et évolution des paramètres et volume de maille (à droite).

L'insertion de lithium dans la ramsdellite (Ar avec 10% sucrose) provoque une expansion volumique de l'ordre de 1.75% en décharge et une diminution de l'ordre de 1.25% en charge. Les résultats obtenus sous Ar sont similaires aux résultats obtenus sous les autres atmosphères inertes.

5.6- La ramsdellite avec carbone sous N_2

i. Décharge

Le paramètre a croit de 1% en cours de décharge en deux temps, c'est-à-dire, il augmente fortement en début de charge jusqu'à 0.7Li, puis se stabilise jusqu'à la fin de la décharge alors que le paramètre b croit très peu en début de décharge jusqu'à 0.7Li puis de 1.6% (figure 19). Le paramètre c décroit de manière monotone tout au long de la décharge (0.4%). Ces évolutions conduisent à une évolution du volume de la maille lors de la décharge de 2.2%, et correspondent au remplissage successif des sites du lithium dans les canaux de la ramsdellite mais dans le cas présent, il n'y a pas un site privilégié puisque T1 et T2 se remplissent chacun à 50%.

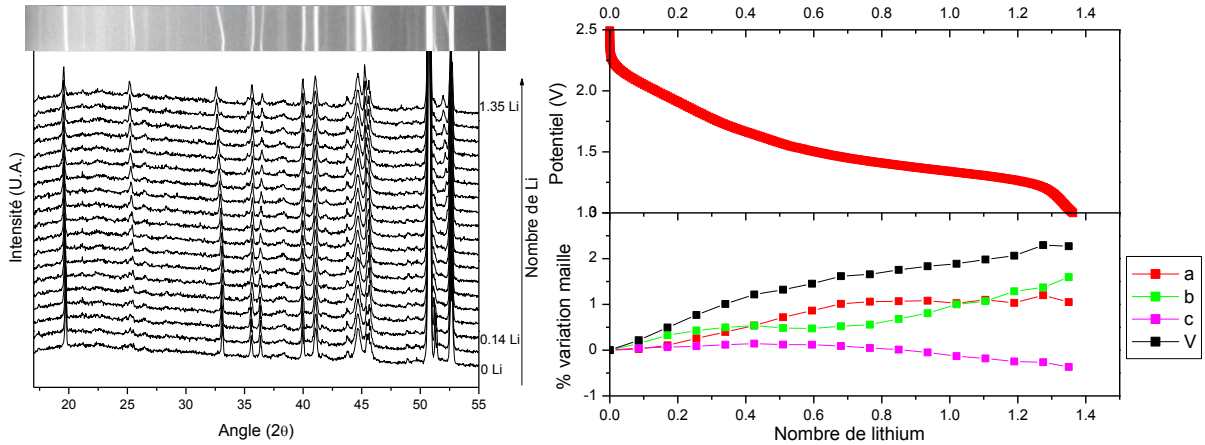


Figure 19 : DRX in-situ de la décharge de la ramsdellite synthétisée sous N_2 avec 10% de sucrose (à gauche), évolution des paramètres et volume de maille (à droite).

i. Charge

Le paramètre a évolue réversiblement à celle de la décharge de 1%. Le paramètre b décroit lentement dès le début de la charge et ce jusqu'à 0.65Li (de 0.5%) puis rapidement en fin de charge (1.7%). Le paramètre c croit de manière monotone pendant toute la charge, de 0.4% par rapport à la fin de la décharge. On observe une décroissance monotone du volume de la maille tout au long de la charge de l'ordre de 2.5 % (Figure 20).

L'insertion de lithium dans la ramsdellite (N_2, 10% sucrose) provoque une expansion volumique de l'ordre de 2.2% en décharge et une diminution de l'ordre de 2.4% en charge. Les résultats en décharge et charge sont très similaires pour ce composé et aucun des sites T1 ou T2 ne semble privilégié.

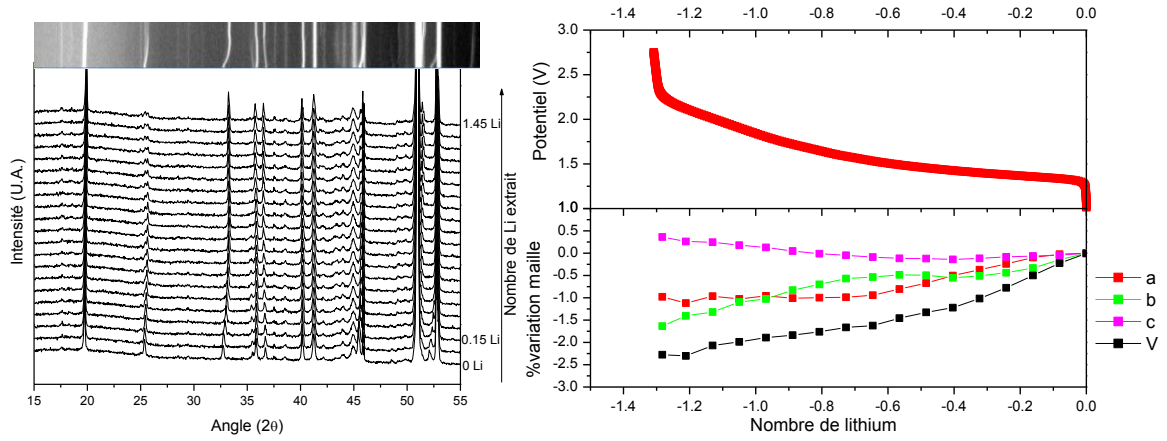


Figure 20 : DRX in-situ de la charge de la ramsdellite synthétisée sous N_2 avec 10% de sucrose (à gauche), évolution des paramètres et volume de maille (à droite).

L'expansion volumique au cours du cyclage est plus grande dans la ramsdellite contenant le carbone et quel que soit le gaz de synthèse (Tableau 2). L'analyse précédente nous permet de conclure que le matériau contenant le carbone est une ramsdellite légèrement modifiée contenant un peu moins de lithium dans les canaux du fait de la substitution par le carbone. La présence de ce carbone a pour conséquence :

- D'insérer plus de lithium dans la ramsdellite
- D'avoir une expansion volumique de la ramsdellite par conséquent sensiblement supérieure par rapport à la ramsdellite de référence
- De créer des composites différents selon le gaz de synthèse.

Etat du cyclage	a	b	c	V
Ramsdellite de référence (sans carbone sous Ar/H_2)				
Décharge	+0.8%	+1.5%	-2%	1.5%
charge	0%	-2.3%	+2%	-2%
Ramsdellite avec 10% sucrose sous Ar/H_2				
décharge	+1%	+2%	-2%	+1.5%
charge	-1%	-2%	+0.5%	-2.2%
Ramsdellite avec 10% sucrose sous N_2/H_2				
Décharge	+1%	+3%	-1%	+4%
charge	-2%	-3.4%	+1%	-4.2%
Ramsdellite avec 10% sucrose sous Ar				
Décharge	+0.75%	+1.7%	-0.8%	+1.75%
Charge	-1.4%	-1.8%	+0.86%	-1.25%
Ramsdellite avec 10% sucrose sous N_2				
Décharge	+1%	+1.6%	-0.4%	+2.2%
charge	-1.1%	-1.7%	+0.4%	-2.4%

Tableau 2 : Résumé des évolutions des paramètres en fonction de l'atmosphère.

Les analyses en cyclage n'ont pas permis d'identifier un site préférentiel à l'insertion de lithium supplémentaire dans les canaux. Il est possible que les modifications structurales de la ramsdellite dues à la présence de carbone, comme les déformations d'octaèdres TiO_6 et tétraèdre LiO_4 (*chapitre III § I.3.3*) favorisent l'insertion des lithium supplémentaires.

CONCLUSION

"L'heure de la fin des découvertes ne sonne jamais"

Colette

Cette étude concerne la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour batteries de puissances de type Li-ion, fonctionnant en régime monophasé, à des potentiels voisins de 1 V permettant d'assurer une meilleure sécurité de fonctionnement.

Dans un premier temps, nous avons analysé les nombreuses données issues de la bibliographie concernant la ramsdellite. Ces études nous ont permis de mieux connaitre la structure ramsdellite qui est une structure ouverte avec des canaux contenant du lithium. La principale limitation de cette structure (par rapport à l'application visée) est la proximité des sites tétraédriques dans les canaux empêchant leur occupation totale. La capacité expérimentale est de ce fait limitée à 130 $mAh.g^{-1}$ en régime lent C/10 et à 105 $mAh.g^{-1}$ en régime rapide C alors que la capacité théorique est de l'ordre de 200 $mAh.g^{-1}$. Des améliorations ont été proposées dans cette étude en modifiant la formulation par apport de carbone sous diverses atmosphères contrôlées (Ar, Ar/H_2, N_2, N_2/H_2).

La première partie de l'étude a permis de caractériser les différentes ramsdellites synthétisées sans carbone sous diverses atmosphères contrôlées afin de connaitre l'impact de l'atmosphère. Ces différentes caractérisations ont mis en évidence que l'atmosphère contrôlée sans ajout de carbone n'apportait aucune modification à la structure, sans qu'une réduction d'une petite partie du Ti^{+4} en Ti^{+3} soit exclue, permettant ainsi d'avoir des ramsdellites à valences mixtes. Cet aspect reste encore à explorer.

La seconde partie de cette étude a mis en évidence l'apport du carbone dans la structure en fonction de l'atmosphère de synthèse. Les caractérisations entreprises en diffractions des RX ont mis en évidence la formation de différentes phases en fonction du gaz de synthèse.

- sous Ar/H_2, nous avons identifié la formation d'un composite ramsdellite (déficitaire en lithium)/spinelle
- sous Ar, nous avons identifié la formation d'un composite constitué de deux phases ramsdellites de taux de lithium différents
- Sous N_2, l'apport de carbone ne montre pas de phases annexes si ce n'est la présence de TiO_2 rutile lorsque la température de synthèse n'est pas ajustée.
- Sous N_2/H_2, nous avons identifié une phase très proche de TiO_2 ramsdellite et une phase identifiée comme étant Li_2TiO_3.

Les affinements par diffraction des RX ne permettent pas de caractériser formellement et directement le carbone au sein de la structure. Par contre des modifications des paramètres de maille et des octaèdres TiO_6 et des tétraèdres LiO_4 apportent indirectement la preuve de la présence de carbone dans la structure. D'autres caractérisations entreprises sur les ramsdellites avec ajout de carbone comme la spectroscopie Infrarouge et Raman ont mis en évidence respectivement la présence d'un groupement carbonate et d'un carbone actif. Le carbone inséré dans la structure serait donc localisé dans les canaux en interaction avec un atome d'oxygène. Les mesures de surface spécifique ont prouvé la présence d'un carbone actif et les caractérisations en microscopie électronique à balayage n'ont pas mis en évidence de carbone de surface (ou coating). Par la suite les différentes caractérisations entreprises par diffraction des Rayons X en température ont montré une plus grande stabilité de la maille en présence de carbone et ayant la possibilité d'un carbone structural (création de liaisons à caractère covalent avec l'oxygène). L'étude en température à partir des précurseurs a montré que l'apport de carbone dans la structure « chasse » une partie du lithium de la ramsdellite (modification des paramètres de maille) et corrélativement stabilise une phase plus riche en lithium (spinelle) ou Li_2TiO_3.

Enfin le dernier chapitre, qui présente les propriétés et les mécanismes électrochimiques de ces ramsdellites, montre les améliorations des capacités spécifiques permettant pour la première fois d'avoisiner la capacité théorique de 200 $mAh.g^{-1}$.
A chaque atmosphère de synthèse correspond un mécanisme d'insertion du lithium différent, lié au composite formé.
Ainsi:

- Sous atmosphère contrôlée d'Ar/H_2, le composite spinelle/ramsdellite permet d'atteindre une capacité de 190 $mAh.g^{-1}$
- Sous atmosphère contrôlée de Ar, le composite (ramsdellite riche en lithium/ramsdellite pauvre en lithium) réagit vis-à-vis du lithium par un mécanisme type ramsdellite, c'est-à-dire monophasé, avec une capacité de 160 $mAh.g^{-1}$

- Sous atmosphère contrôlée de N_2, très peu de carbone est conservé après synthèse et aucun composite n'est identifié. Seule la cyclabilité est améliorée laissant supposer la présence de carbone aux joints de grains.
- Sous atmosphère contrôlée de N_2/H_2, une phase très proche de TiO_2 ramsdellite est formée, caractérisée par un processus monophasé et biphasé classique. L'impureté Li_2TiO_3 est systématiquement observée.

Nous avons démontré l'intérêt de préparer ces composites "in-situ" par ajout de carbone à la synthèse de la ramsdellite. Ces résultats montrent l'intérêt d'ajouter du carbone sous atmosphères contrôlées. Les composites créés suivent tous le même schéma à savoir que la ramsdellite de référence est légèrement modifiée, en général appauvrie en lithium des sites tétraédriques (des canaux). Ce lithium ainsi "chassé" provoque la stabilisation d'une phase plus riche en lithium tel que le spinelle$Li_4Ti_5O_{12}$ ou Li_2TiO_3.

L'étude par diffraction des rayons X *in-situ* de ces composites pendant le cyclage de la batterie, confirme l'impact du carbone sur la structure puisque les canaux subissent une expansion plus importante dans ce cas lors de l'échange de lithium. L'insertion topotactique du lithium est mise en évidence dans la ramsdellite avec carbone, même si l'évolution de certains pics de diffraction pourrait indiquer un phénomène plus complexe. Les différentes analyses confirment pour la plupart l'occupation successive des deux sites différents (T1 et T2) dans des proportions légèrement différentes par rapport aux observations faites sur la ramsdellite de référence.

Les résultats des synthèses de ramsdellite avec carbone sous diverses atmosphères montrent d'importantes modifications de composition de l'électrode et corrélativement des modifications structurales de la ramsdellite. Des améliorations de performances sont obtenues par rapport au matériau non carboné. Il reste à étudier la manière de contrôler la formulation du composite, soit par des synthèses de ramsdellites moins lithiés tel que $LiTiO_4$ soit par augmentation de la quantité de spinelle au sein du composite. L'avantage du composé $LiTiO_4$ est qu'il cristallise dans deux structures différentes à la fois la structure ramsdellite mais aussi la structure spinelle, de plus ce titane a la particularité d'avoir un degré d'oxydation mixte pour le titane (+3 ou +4). Nul doute que le contrôle de cette stœchiométrie avec et sans carbone devrait permettre des améliorations de la capacité. Il

reste aussi à étudier d'autres modes de synthèses pour continuer à améliorer les performances électrochimiques telles que les synthèses par mécanosynthèse ou bien encore par micro-ondes. Le potentiel assez élevé de ces matériaux pourraient devenir problématique si la cathode utilisée en face n'est pas une 5V, ainsi des études pourraient être menées afin de substituer une partie de l'oxygène de la ramsdellite par un autre atome dans le but d'abaisser le potentiel durant le cyclage. Des synthèses d'oxysulfure devront être envisagées car les premiers tests montrent que la quantité de soufre introduite ne permet pas d'abaisser suffisamment le potentiel en cyclage.

Enfin des études pour comprendre l'intégralité des phénomènes d'interfaces devront être conduites pour analyser non seulement l'impact de l'électrolyte sur les matériaux mais aussi de comprendre si le carbone mis en addition dans la synthèse modifie les interfaces de ce matériau.

PARTIE B

ANTIMONIURES

CHAPITRE UN

"Je ne fais aucune hypothèse"

Isaac Newton

Ce premier chapitre est consacré à la revue bibliographique des composés intermétalliques à base d'antimoine étudiés pour leur aptitude à remplacer le carbone en tant que matériau d'électrode négative dans les batteries Li-ion. Les mécanismes réactionnels entre le lithium et les composés intermétalliques antimoine, fer et/ou nickel, ainsi que les performances électrochimiques associées seront discutées.

I. Les phases intermétalliques

De nombreux métalloïdes de la classification périodique peuvent former des composés binaires avec le lithium, de type Li_xM_y avec M=Al, Sn, Si, Sb, Pb, Bi, P etc….

Ces différents alliages présentent de nombreux avantages en tant qu'électrode pour batterie Li-ion:

- De fortes capacités massiques et volumiques, très supérieures à celle du carbone, liées à la réaction des métaux avec un grand nombre de lithium,
- Des potentiels de travail plus élevés que le graphite ce qui conduit à plus de sécurité dans l'utilisation de la batterie.

Néanmoins malgré ces différents avantages, ces électrodes sont le siège d'une expansion volumique importante lors de la décharge (Figure 1). La structure de l'électrode subit un vieillissement prématuré qui limite le cyclage de la batterie. Cet effet peut être compensé de deux manières :

- L'utilisation de matrice de dispersion qui limite et compense l'expansion volumique, on peut citer $SnBPO_4$ [145-147]
- L'ajustement de la morphologie des particules (sub-micronique ou nanostructuration d'électrode)[148, 149]

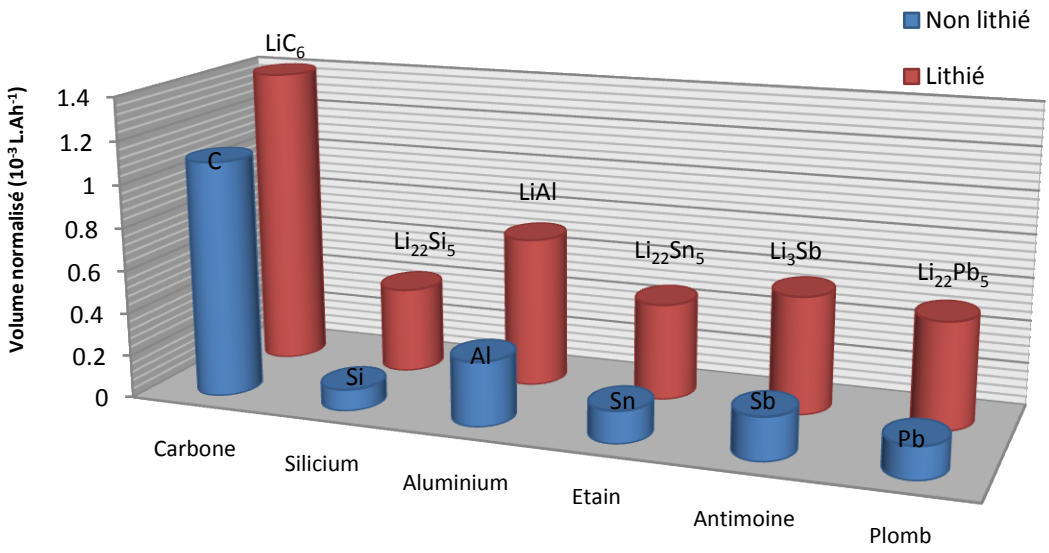


Figure 1 : Volumes normalisés par rapport au carbone de quelques électrodes avant et après lithiation [147]

1- Antimoine : espèce active vis-à-vis du lithium

Les principales phases à base d'antimoine étudiées pour leur application comme matériau d'électrode pour batterie Li-ion sont des composés binaires (SnSb, InSb, $CoSb_2$, $CoSb_3$, $CrSb_2$, Cu_2Sb, Zn_4Sb_3…) dont la capacité varie entre 450 et 850 mAh.g^{-1}. Avant d'aborder les mécanismes des composés binaires M_xSb_y (M=Fe, Ni, Fe/Ni), nous allons rappeler les mécanismes des antimoniures d'élément de transition de la première ligne (Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).

i. L'antimoine

L'antimoine est une espèce intéressante vis-à-vis du lithium permettant d'atteindre de grandes capacités spécifiques associées à la réaction Sb ↔ Li_3Sb (capacité théorique de 660 mAh.g^{-1}) [150]. Cependant comme nous l'avons vu précédemment, une importante expansion/contraction de volume est liée à cette formation d'alliage pendant le cyclage électrochimique, aboutissant à une chute vertigineuse de la capacité après quelques cycles.

1.1- Les systèmes binaires

i. Le système Ti-Sb

Dans la littérature on ne reporte qu'une seule étude sur les antimoniures de titane. Selon D. Larcher la phase $TiSb_2$ [151] présente des propriétés électrochimiques intéressantes. $TiSb_2$, obtenu par mécanosynthèse, présente des particules de petites tailles (10-20nm) et permet d'atteindre une capacité de 430 $mAh.g^{-1}$ en régime très lent (C/40). Les plateaux de potentiel sont mal définis mais pourraient correspondre à la formation de l'alliage Li_3Sb.

ii. Le système V-Sb

L'étude précédente a été étendue à la phase isotype VSb_2 [151]. Dans ce cas une capacité réversible de 500 $mAh.g^{-1}$, est associée à la formation de l'alliage Li_3Sb en décharge.

Dans la même famille, $NbSb_2$ est converti en Li_3Sb et nanoparticule de Nb en fin de décharge. Pour VSb_2 et $NbSb_2$, un épaulement sur la courbe galvanostatique entre 1.2V et le premier plateau est attribuable à la formation de la SEI. Pour $NbSb_2$, en charge, Sb est formé, ce qui explique la très mauvaise tenue en capacité (>100 $mAh.g^{-1}$) [152].

iii. Le système Cr-Sb

Dans le diagramme d'équilibre binaire Cr-Sb, deux phases peuvent être des candidats potentiels pour batteries Li-ion [153]. $CrSb_2$ réagit avec le lithium par un mécanisme de conversion lors de la décharge avec la formation de Li_3Sb et de nanoparticules de Chrome. L'extra capacité mesurée (7 Li par maille), a été expliquée par la formation d'une SEI. Lors de la charge il y a formation et agrégation des particules d'antimoine, ce qui explique la rapide chute de la capacité en fonction du nombre de cycles [154, 155].

iv. Le système Mn-Sb

Le composé MnSb a été étudié par C. Ionica [156] au sein de notre équipe, dans ce cas, on observe la formation de deux plateaux en décharge, et 3 en charge (Figure 5), associés à la transformation réversible de MnSb en LiMnSb, et à la conversion de LiMnSb en Li_3Sb et

nanoparticules de Manganèse. Le schéma structural lors de la décharge a été décrit par Thackeray [157] (figure 2).

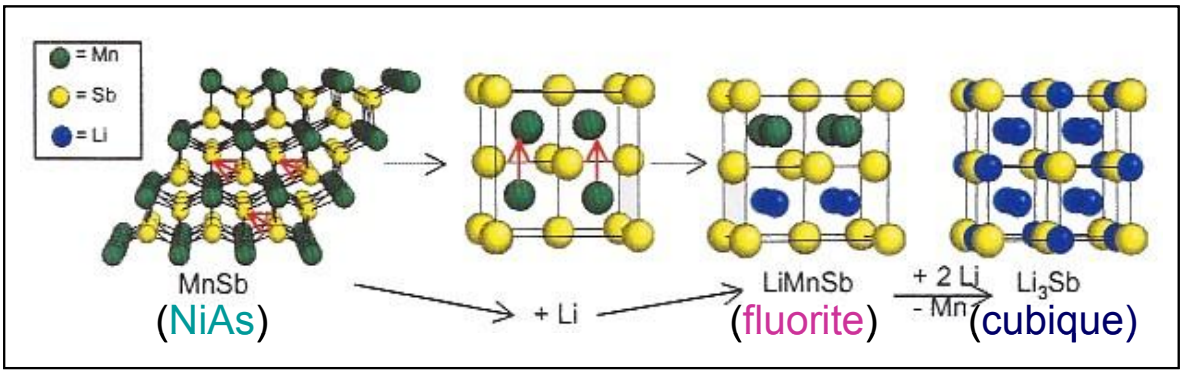


Figure 2 : Schéma illustrant le mécanisme réactionnel proposé par Thackeray et Al. [157]

En charge, la phase de départ est partiellement reformée, permettant le maintien d'une capacité de 340 mAh.g^{-1} sur plus de 10 cycles. La phase ternaire intermédiaire LiMnSb non décrite dans la littérature est isotype structurale de Li_3Sb. Dans ce cas, les sites tétraédriques formés par les antimoines sont occupés par des atomes de lithium et de manganèse (figure 2). Pour la transition LiMnSb vers Li_3Sb, les atomes de lithium substituent les atomes de manganèse [158].

v. Le système Fe-Sb

En décharge, FeSb [158] est converti en Li_3Sb et nanoparticules de fer (un seul plateau de conversion, figure 4). En charge, Sb est formé. La forte expansion volumique engendrée par le cyclage de Li_3Sb vers Sb conduit à des pertes en capacité qui se stabilisent au 8eme cycle vers 100 mAh.g^{-1}.

Xie et al. ont montré le même mécanisme pour $FeSb_2$ [159] et pour les mêmes raisons d'expansion volumique, la capacité n'est plus que de 260 mAh.g^{-1} après 10 cycles.

vi. Le système Co-Sb

Les alliages CoSb, $CoSb_2$ [160, 161], et $CoSb_3$ [162-166] présentent de grandes capacités réversibles vis-à-vis du lithium associées à une bonne cyclabilité [156, 167] et associées à la transformation de Sb en Li_3Sb en présence de nanoparticules de Cobalt

La figure 3 représente les courbes galvanostatiques de charge/décharge des électrodes de Co-Sb. Le premier phénomène (épaulement à 0.8V) a été associé à la formation d'une couche de passivation autour des particules de carbone du mélange de l'électrode. Pour chacun des alliages on remarque le plateau de formation de Li_3Sb [168] de longueur correspondant à 3x lithium pour $CoSb_x$.

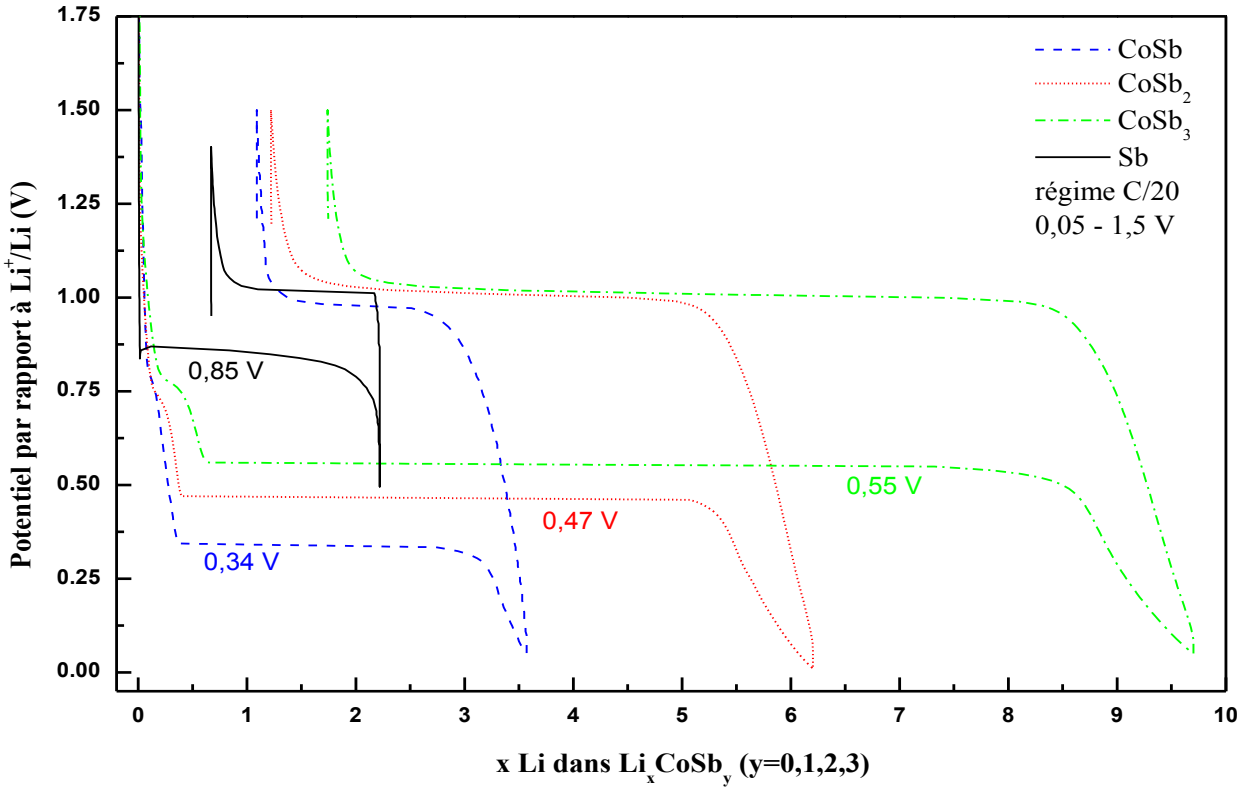


Figure 3 : Courbes de charge/décharge du système Co-Sb[156]

vii. Le système Ni-Sb

Pour le système NiSb étudié par Ionica [156], la courbe galvanostatique est présentée dans la figure 4.

Pour la plupart des antimoniures, i) un mécanisme de conversion conduisant à Li_3Sb et nanoparticules métalliques est observé en première décharge ii) une extra capacité vraisemblablement due (épaulement entre 1V et 0.3V) à la formation de la SEI. En charge, les processus ont lieu au même potentiel que pour la plupart des MSb (M= Co, Fe) indiquant vraisemblablement un retour à Sb. Xie et al. [169] ont modifié la taille des particules NiSb, les comportements électrochimiques sont identiques, par contre le maintien de la capacité est légèrement amélioré.

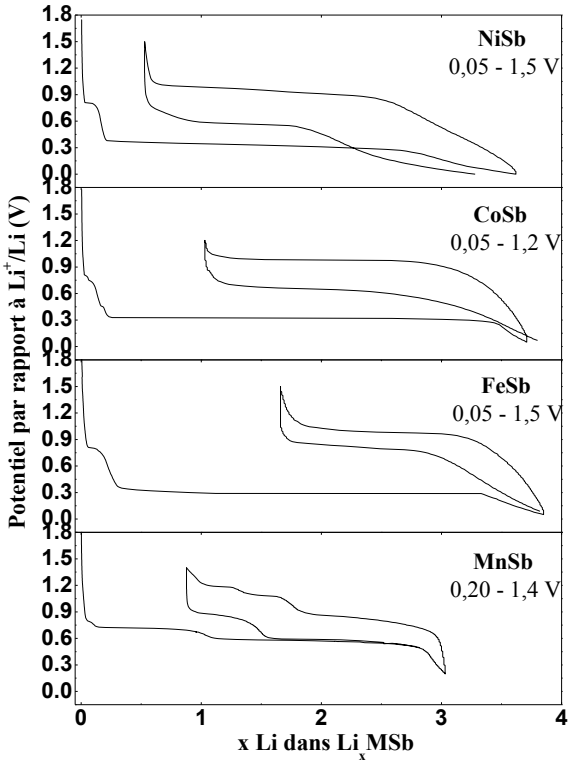


Figure 4 : Premiers cycles de décharge/charge des composés MSb(M=Mn, Fe, Co, Ni) utilisés comme électrode positive dans une cellule Swagelok [156].

Pour $NiSb_2$ préparé par mécanosynthèse [170], la capacité au premier cycle de 600 $mAh.g^{-1}$ décroit rapidement au cours des cycles suivants (figure 5). Aucun mécanisme de réaction n'est proposé. Récemment des améliorations ont été tentées sur ces deux composés par des synthèses de nanocristaux [171].

Si la capacité en première décharge est considérablement améliorée dans ce cas (1000 $mAh.g^{-1}$ pour $NiSb_2$), la capacité irréversible avoisine les 800 $mAh.g^{-1}$ et a été associée à l'expansion volumique.

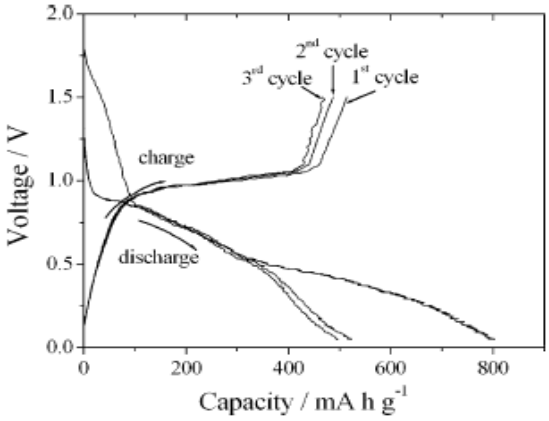


Figure 5 : Courbes en cyclage de $NiSb_2$ [170]

viii. Le système Cu-Sb

Dans le système Cu-Sb, Cu_2Sb a été largement étudié, notamment dans le groupe de Kristina Edström [172, 173].

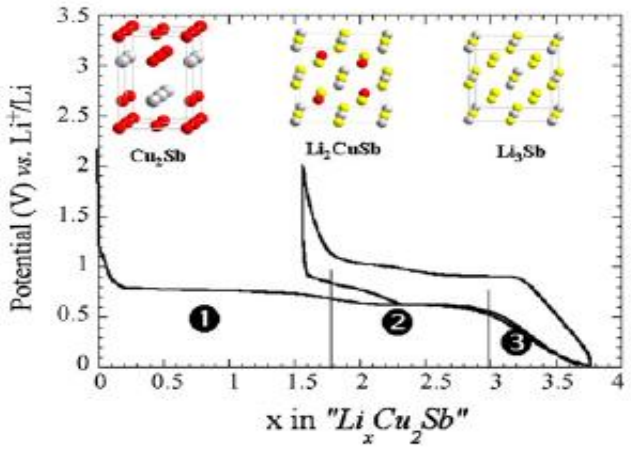


Figure 6 : Courbe galvanostatiques de décharge/charge du composé Cu_2Sb avec les différentes structures rencontrées le long de la décharge.[173]

Dans ce cas, une phase ternaire intermédiaire Li_2CuSb (Figure 6) est formée lors de la décharge, isotype du matériau de départ Cu_2Sb. En fin de décharge le composé Li_2CuSb est converti en Li_3Sb. Lors de la charge, les phénomènes sont réversibles entre Li_3Sb et Li_2CuSb, puis Li_2CuSb et Cu_2Sb. Ce mécanisme très original permet de maintenir une capacité de l'ordre de 300 $mAh.g^{-1}$ pendant plus de 25 cycles.

ix. Le système Zn-Sb

Le composé Zn_4Sb_3 a l'avantage de comporter deux éléments pouvant créer des alliages lithiés [174-176].

Lors de la décharge de cette phase on constate l'apparition de différents plateaux correspondant respectivement à la formation de LiZnSb [177], Li_3Sb, et enfin LiZn (Figure 7). Ces processus conduisent à une capacité de 500 $mAh.g^{-1}$ au premier cycle qui chute très rapidement pour atteindre 20 $mAh.g^{-1}$ au 3^{eme} cycle. L'amélioration de la conductivité de ce matériau par un coating au carbone conduit à un maintien de la capacité aux alentours de 400 $mAh.g^{-1}$ au 10^{eme} cycle.

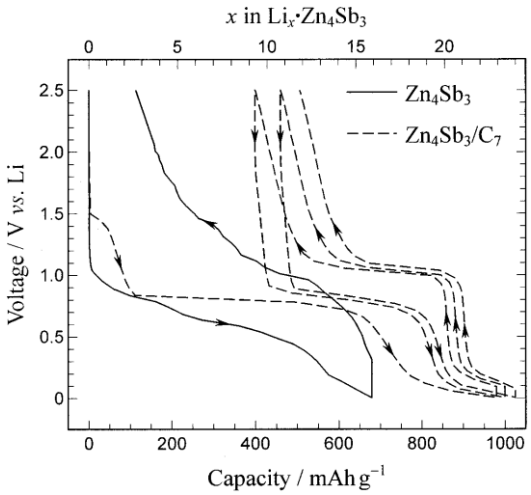


Figure 7 : Courbe galvanostatiques de décharge/charge du composé Zn_4Sb_3 avec (pointillé) et sans coating (trait plein) au carbone [174].

x. Les autres systèmes

Nous allons présenter le cas du matériau SnSb qui possède également deux espèces actives vis-à-vis du lithium, Sb → Li_2Sb → Li_3Sb et Sn (capable de former 7 alliages, jusqu'au plus lithié $Li_{4.4}Sn$) [178]. Ce matériau a fait l'objet de nombreuses études et bien qu'une capacité irréversible importante apparaisse au premier cycle, des améliorations ont été obtenues (par diminution de la taille des particules ou coating) afin de limiter l'expansion volumique en cyclage [179-186].

InSb étudié par Dahn [187] présente un mécanisme intéressant qui aboutit également à la formation de l'alliage Li_3Sb. En revanche, dans ce cas, le mécanisme est une succession de formation d'alliages entre Li/Sb, Li/In et Li/In/Sb, résumé ici :

InSb	+	Li	→	Li_xInSb		(phase ternaire lithiée)
Li	+	Li_xInSb	→	Li_3Sb	+	In
In	+	Li	→	InLi		
InLi	+	Li	→	$InLi_{1.75}$		

Par contre toutes ces réactions ne montrent pas la même réversibilité, et rapidement une baisse de la capacité en cyclage est observée.

Nous venons de voir à travers cette revue détaillée des antimoniures de métaux de transition et post-transitionnels i) que le mécanisme est basé sur une conversion, directe ou avec formation d'intermédiaire Li_xMSb_y ou alliages MSb_z et ii) qu'il est difficile d'établir le rôle joué par le métal de transition puisque dans tous les cas Li_3Sb est formé en fin de décharge.

Les matériaux présentant un intermédiaire réactionnel avant la formation de Li_3Sb, semblent présenter des performances électrochimiques supérieures. Les capacités en cyclage chutent rapidement, conséquence de la trop forte expansion volumique créée par la réaction de conversion $Sb \leftrightarrow Li_3Sb$. En revanche, si à partir du composite Li_3Sb/M, le matériau de départ ou un nouvel antimoniure peut être reformé en charge, alors la cyclabilité apparait meilleure.

Nous allons maintenant nous intéresser aux phases ternaires à base d'antimoine pour essayer de comprendre le mécanisme en cyclage lorsque deux métaux de transition sont présents.

1.2- Les systèmes ternaires

Dans la littérature on ne reporte que très peu d'études sur des systèmes ternaires M/M'/Sb vis-à-vis du lithium. Les skuterrudites "vidées" ont été étudiées dans notre équipe il y a quelques années [188]. L'effet de la substitution du cobalt de $CoSb_3$ par du fer et du nickel dans le skuterrudite $Co_{1-2y}Fe_yNi_ySb_3$, et les conséquences sur le mécanisme électrochimique ont été étudiées. La courbe galvanostatique présente différents plateaux. Le premier est attribué à la formation de la SEI (150 $mAh.g^{-1}$) celle-ci semblant évoluer en fonction du ou des métaux de transition. Le second plateau correspond à la conversion $Co_{1-2y}Fe_yNi_ySb_3 \rightarrow Li_3Sb$ et nanoparticules de métaux. Ce mécanisme conduit à des capacités réversibles de l'ordre de 500 $mAh.g^{-1}$ mais celles-ci chutent rapidement au fur et à mesure des cycles.

L'étude de $CoFe_3Sb_{12}$ (skutterudite "remplie") [189] a montré une capacité réversible au premier cycle de 600 $mAh.g^{-1}$ qui chute rapidement au fur et à mesure du cyclage pour n'atteindre plus que 200 $mAh.g^{-1}$. Le mécanisme proposé en première décharge est la conversion de $CoFe_3Sb_{12}$ en Li_3Sb, et en première charge, l'apparition de Sb. Sb devient ensuite le seul élément actif ce qui implique une diminution très rapide de la capacité.

1.3- Améliorations électrochimiques par modification structurale

Différentes voies d'améliorations ont été entreprises sur les antimoniures afin de pouvoir accroitre leurs propriétés électrochimiques, notamment en limitant l'expansion volumique créée par la formation de l'alliage Li_3Sb. Différentes techniques comme i) l'enrobage des particules ("coating") avec du carbone ont été tentées pour améliorer la conductivité électronique, ou ii) la structuration de l'électrode pour limiter les effets néfastes de l'expansion volumique créée par la formation de Li_3Sb.

i. "Coating" au carbone

L'enrobage des particules nanométriques de Sb permet de maintenir la capacité à plus de 500 $mAh.g^{-1}$ pendant 50 cycles alors que sans l'enrobage la capacité chute dès le 5^{eme} cycle [190]. L'enrobage de particules de plus grosses tailles permet le maintien de la capacité pendant plusieurs dizaines de cycles [191].

L'ajout de carbone à $FeSb_2$ sous forme de matrice a également permis de diminuer considérablement la perte au premier cycle, et d'augmenter la capacité réversible sur plusieurs dizaines de cycles [159].

ii. Nanostructuration

Des recherches s'orientent actuellement sur l'étude des nanomatériaux ou nanostructures [192]. La diminution de taille de particules de $NiSb_2$, NiSb ou Cu_2Sb a montré des améliorations considérables des propriétés électrochimiques [193, 194]. La capacité de $NiSb_2$ est le double de la valeur théorique quand le matériau est de taille nanométrique, cette capacité excédentaire est essentiellement due à la formation de la couche de passivation, ce qui inévitablement s'accompagne d'une capacité irréversible très importante.

iii. Couche Mince

Des essais en couche mince ont été entrepris sur le matériau Se_3Sb_2 [195], qui présente deux éléments actifs vis-à-vis du lithium. Les résultats sont très prometteurs car la capacité est maintenue pendant près de 100 cycles sans perte (580 $mAh.g^{-1}$) alors que pour une couche mince d'antimoine la capacité au bout de 100 cycles est nulle. Lors de la décharge il y

a formation de Li_3Sb mais aussi de Li_2Se. Lors de la charge l'oxydation de Li_2Se et Li_3Sb permet la restructuration de Se_3Sb_2. Il semble que Li_2Se joue le rôle de matrice tampon à l'expansion volumique due à la transformation $Sb \leftrightarrow Li_3Sb$.

Pour améliorer les performances de Cu_2Sb, le groupe de K. Edström [196, 197] a réalisé i) des couches minces de Cu_2Sb et ii) des couches minces de Cu_2Sb recouvertes d'un dépôt d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3. Les résultats obtenus en couche mince sont très prometteurs car une capacité de 290 $mAh.g^{-1}$ est observée pendant plus de 60 cycles. La couche mince d'antimoine avec l'oxyde n'améliore pas la capacité mais permet une plus grande réversibilité du mécanisme avec la restructuration de Cu_2Sb en fin de charge.

Ces différents résultats montrent l'avantage des couches minces permettant probablement une augmentation de la conductivité électronique et une meilleure cyclabilité.

Nous avons vu tout au long de cet état de l'art, que l'antimoine présente une très forte affinité pour le lithium amenant une grande capacité (massique et volumique) et ce malgré le poids de l'antimoine. Les tenues en cyclage restent cependant médiocres mais peuvent être améliorées par une structuration d'électrode, en couche mince par exemple.

De manière générale, l'antimoine et les antimoniures sont des matériaux qui en cyclage ont un mécanisme de conversion avec parfois l'apparition d'un intermédiaire réactionnel qui semble améliorer la cyclabilité.

Le rôle du métal de transition, sur les mécanismes de conversion directs (Li_3Sb/M) ou avec une étape de formation d'un intermédiaire reste à éclaircir.

A la différence des oxydes de métaux de transition, où c'est très majoritairement le métal qui subit la réduction/l'oxydation (en décharge/charge), dans le cas des antimoniures, Sb intervient également dans la réaction rédox (MSb_x → Li_3Sb).

- Quels sont les métaux, qui une fois réduit en nanoparticules (fin de décharge) sont capables de se réoxyder pour reformer une phase MSb_x ou Li_yMSb_x en charge et pourquoi ?

Pour tenter d'avancer dans cette problématique, nous avons entrepris l'étude de la famille $Fe_xNi_{1-x}Sb_2$, type marcassite, présentant une solution solide Ni/Fe. Le mécanisme des deux phases isotypes $NiSb_2$ et $FeSb_2$ sera étudié puis comparé. Les phases ternaires $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$ et $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$ seront étudiées et nous essayerons d'identifier le rôle du métal de transition dans les mécanismes réactionnels.

Rappelons que les mécanismes électrochimiques de $NiSb_2$ et $FeSb_2$ ne sont pas du tout décrites dans la littérature, seules les performances de $NiSb_2$ (BM, Ball Milling) et $FeSb_2$ (BM) sont données.

CHAPITRE DEUX

"Une experience bien faite est toujours positive"

Gaston Bachelard

Ce deuxième chapitre présente la description et la caractérisation des phases intermétalliques de type binaire $FeSb_2$ et $NiSb_2$ et ternaire $Fe_xNi_{1-x}Sb_2$, (Fe et Ni sont inactifs vis-à-vis du lithium) étudiées en tant que matériaux d'électrodes négatives pour batteries lithium ion. La première partie de ce chapitre est une description détaillée de la structure et du diagramme d'équilibre des systèmes Fe/Ni/Sb. Le but est d'établir une fiche d'identité de ces composés. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux méthodes de synthèse et caractérisations utilisées pour préparer et caractériser ces phases antimoniures.

I. Le système binaire Ni-Sb

1- Diagramme d'équilibre de phases

Le système Ni-Sb (Figure 1) a d'abord été étudié par Lossew [198] en 1906 et a été complété au cours du temps par différentes études [199-202] [203-205]. Parmi les nombreuses phases existantes nous nous sommes intéressés à la phase $NiSb_2$ située dans le domaine compris entre 66.2 et 66.5 % en antimoine. Cette phase est à fusion non congruente et se décompose avant de fondre à 616°C [206].

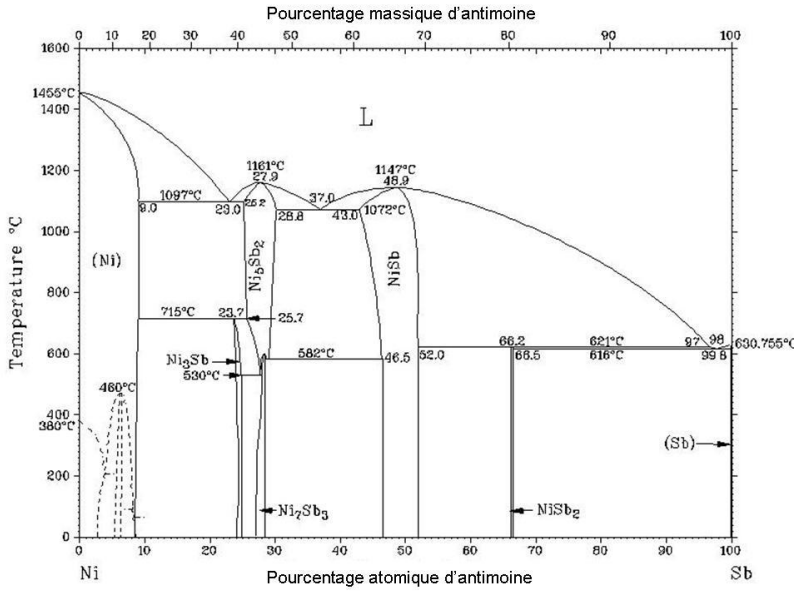


Figure 1 : Diagramme d'équilibre de phases du binaire Nickel-Antimoine à pression atmosphérique [207].

Les diagrammes d'équilibres de phases sont établis aux valeurs de la pression atmosphérique. Or récemment un nouveau polymorphe de $NiSb_2$ a été obtenu sous haute

pression [208] et sera écrit dans la suite $NiSb_2$-HP. Sa structure sera décrite dans *ce chapitre ci après.*

2- Description structurale

Le composé $NiSb_2$ (Z=2) cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace Pnnm [209-211]. Dans cette structure de type marcassite (FeS_2) [212, 213], le Nickel (position 2a) est au centre d'un octaèdre d'antimoine (position 4g) légèrement déformé (quatre liaisons de 2.4377 Å et deux liaisons de 2.5380 Å). Les octaèdres $NiSb_6$ partagent les sommets et les arêtes formant ainsi des canaux (figure2).

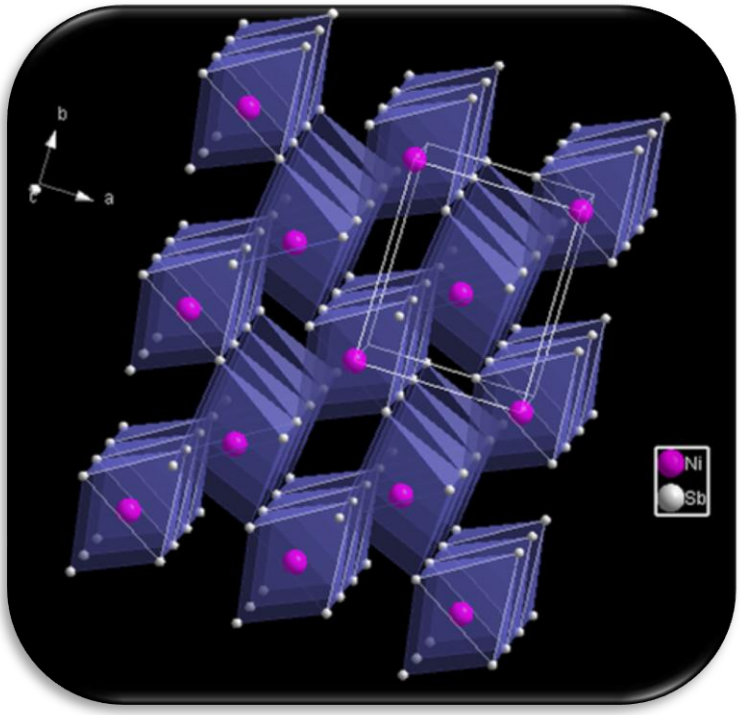


Figure 2 : Représentation de la maille $NiSb_2$.

Dans la structure $NiSb_2$ obtenue sous haute pression (Figure 3), les atomes de nickel sont également en site octaédrique d'antimoine. La distribution des liaisons Ni-Sb=2.569 Å est plus large, mais la moyenne très proche de celle observée dans la forme $NiSb_2$ obtenue à pression atmosphérique. L'antimoine occupe deux sites cristallographiques Sb1 et Sb2 (Figure 3), avec un environnement tétraédrique déformé. Par rapport à $NiSb_2$ type marcassite, ici les octaèdres $NiSb_6$ sont plus déformés et différemment connectés. Les octaèdres $NiSb_6$ de $NiSb_2$-HP sont connectés uniquement par des sommets. Cette structure

$NiSb_2$-HP est intermédiaire entre la structure marcassite et pyrite. La maille unitaire contient huit groupements formulaires par maille.

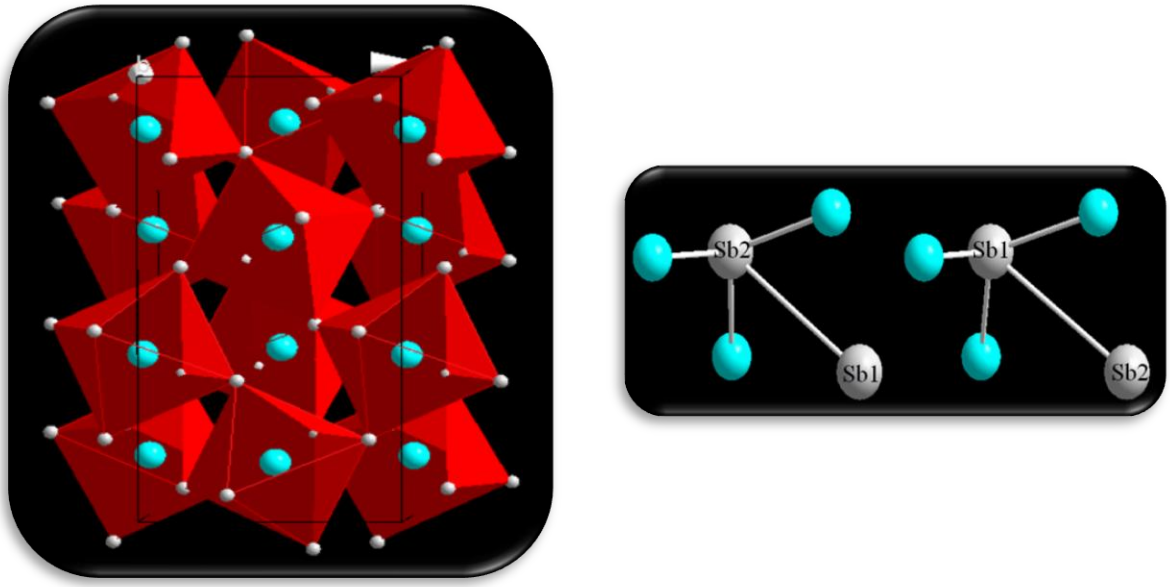


Figure 3 : Représentation de la maille de $NiSb_2$ HP (à gauche) et représentation des environnements tétraédriques de Sb1 et Sb2 [208]

Les données cristallographiques relatives aux différentes phases du système Ni/Sb, les plus riches en Sb sont présentées dans le tableau 1.

Antimoniures	Groupe d'espace	Type Structural	Positions atomiques		Paramètres de maille (Å)
			Wyckoff	(x;y;z)	
NiSb	P 6_3/m m c	NiAs	Ni :2a Sb:2c	(0;0;0) (0.33; 0.66; ¼)	a=3.928 c=5.120
$NiSb_2$	Pnnm	FeS_2	Ni :2a Sb : 4g	(0;0;0) (0.219;0.359 0)	a=5.184 b=6.318 c=3.481
$NiSb_2$ HP (haute pression)	Pbca	$NiAs_2$	Ni : 8c Sb1 : 8c Sb2 : 8c	(0; 0.169;0.371) (0.128;0.04;0.184) (0.352;0.313;0.434)	a=6.286 b=6.364 c=12.367

Tableau 1 : Données cristallographiques relatives aux différentes phases intermétalliques du système Ni-Sb.

II. Le système binaire Fe-Sb

1- Diagramme d'équilibre de phases

Le diagramme d'équilibre du système Fe-Sb [203, 214-216] montre l'existence de deux phases stables (figure 4). La phase $FeSb_2$, la plus riche en antimoine (67% atomique Sb), cristallise dans le système orthorhombique et se décompose avant de fondre à 736°C en ε FeSb et une phase liquide riche en antimoine [206, 217, 218].

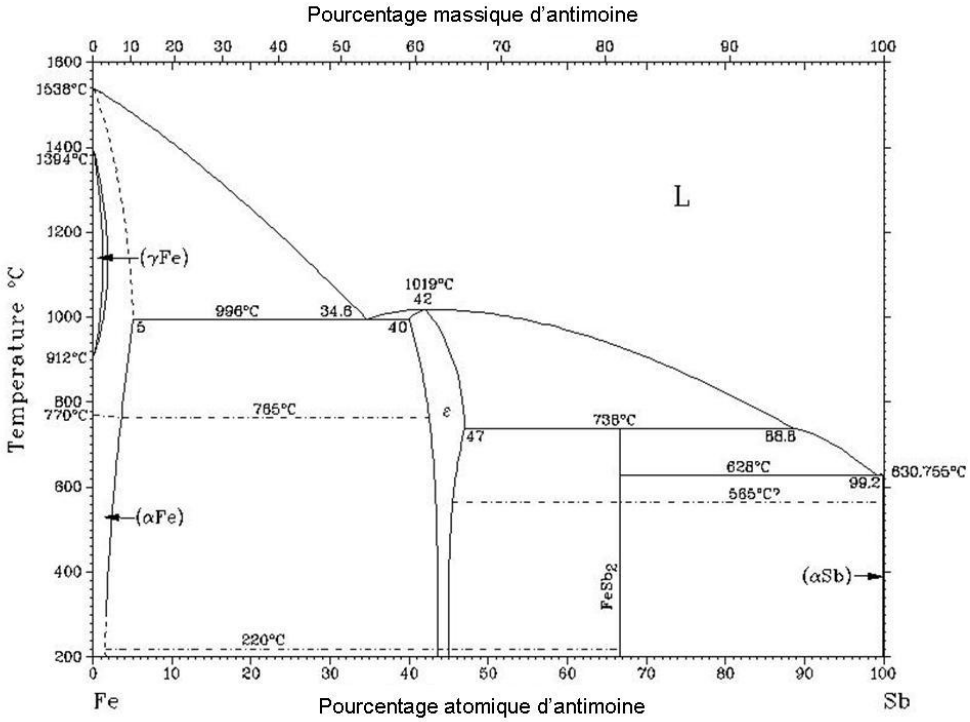


Figure 4 : Diagramme d'équilibre de phases du binaire Fer-Antimoine [219].

2- Description structurale

$FeSb_2$ est une structure marcassite isotype de $NiSb_2$ (Pnnm (Z=2)) (*figure 2 p.156*), de volume de la maille sensiblement plus grand. $FeSb_2$ est un semi-conducteur [220].

Dans la littérature la structure de $FeSb_2$ est également décrite dans le groupe d'espace Pnn2. Ce groupe d'espace est un peu moins symétrique que le groupe Pnnm puisque le miroir plan perpendiculaire à l'axe 001 au sein de la structure orthorhombique [221, 222] est absent, ce qui a pour unique conséquence une variation de la position de l'axe z de Sb de 0 à z=0.0097 (de Pnnm à Pnn2). Une étude plus récente et plus précise décrit $FeSb_2$ dans le même groupe d'espace que $NiSb_2$ [223], c'est pourquoi nous avons choisi le groupe Pnnm dans la suite de ce travail.

Dans le tableau 2, sont récapitulées les différentes données des structures étudiées dans ce travail.

Antimoniures	Groupe d'espace	Type Structural	Positions atomiques		Paramètres de maille (Å)
			Wyckoff	(x;y;z)	
FeSb	P 6_3/m m c	NiAs	Fe :2a Sb:2c	(0;0;0) (1/3; 2/3; ¼)	a=4.070 c=5.130
$FeSb_2$	Pnnm	FeS_2	Fe :2a Sb : 4g	(0;0;0) (0.188;0.356;0)	a=5.833 b=6.538 c=3.197
$FeSb_2$	Pnn2	FeS_2	Fe : 2c Sb1 : 4c	(0;0;0) (0.188;0.356;0.0097)	a=5.832 b=6.537 c=3.197

Tableau 2 : Données cristallographiques relatives aux différentes phases intermétalliques du système Fe-Sb.

III. Le système binaire Li-Sb

1- Diagramme d'équilibre de phase

Afin d'identifier les phases formées au cours des différentes étapes du cycle électrochimique (intermédiaires réactionnels), nous allons décrire le diagramme d'équilibre du système lithium-antimoine [224] (figure 5). Deux phases stœchiométriques paraissent être stables : Li_2Sb et Li_3Sb. La solubilité du lithium dans Sb est négligeable à l'état solide. La phase Li_2Sb peut être obtenue par réaction directe d'éléments [225] ou par la réaction entre Sb et Li_3N [226]. La phase Li_3Sb peut être préparée par réaction des éléments à haute température par mécanosynthèse. Ce composé subit une transformation de phase de la forme basse température α Li_3Sb hexagonale à la forme haute température β Li_3Sb cubique au-dessus de 650°C et fond entre 1150-1300°C [227].

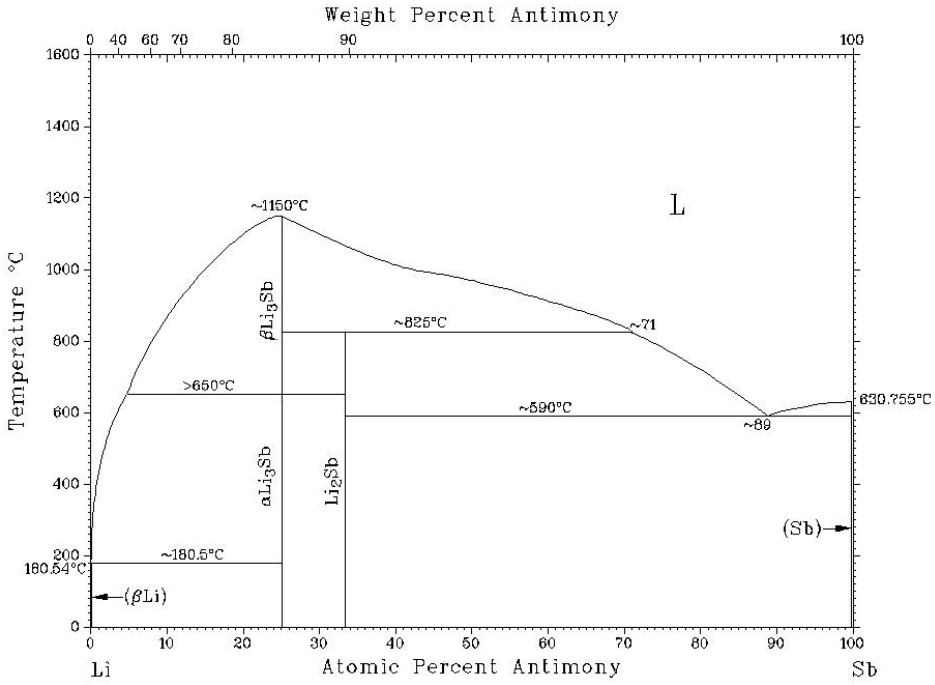


Figure 5 : Diagramme d'équilibre de phases du binaire Lithium-Antimoine [224].

2- Description structurale

Les structures cristallographiques sont résumées dans le tableau 3, et la structure cfc Li_3Sb-ß est représentée sur la figure 6 (et sera utilisée pour la discussion des mécanismes au *chapitre 6*).

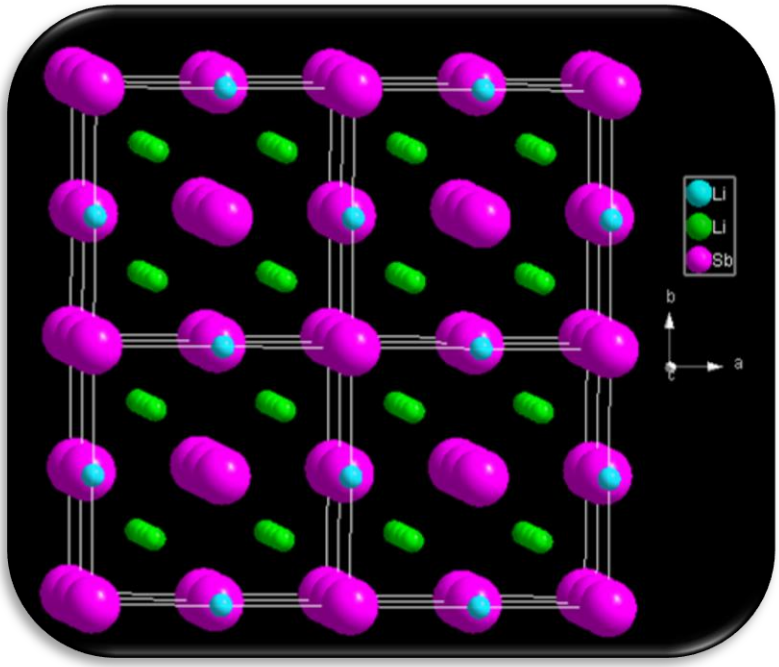


Figure 6 : Représentation de la maille cubique de Li_3Sb.

Antimoniures	Groupe d'espace	Type Structural	Positions atomiques		Paramètres de maille (Å)
			Wyckoff	(x;y;z)	
Li_2Sb	P -6_2 c		Li :6g Li : 6h Sb:2b Sb :4f	(0.294;0;0) (0.622;0.01;1/4) (0;0;1/4) (1/3; 2/3; 0.0225)	a=7.946 c=6.527
Li_3Sb β	Fm-3m		Li :4b Li : 8c Sb : 4a	(1/2;1/2;1/2) (1/4;1/4;1/4) (0;0;0)	a=6.559
Li_3Sb α	P6_3/mmc		Li :2b Li : 4f Sb : 2c	(0;0;1/4) (1/3;2/3; 0.583) (1/3;2/3;1/4)	a=4.701 c=8.309

Tableau 3 : Données cristallographiques relatives aux différentes phases intermétalliques du système Li-Sb.

IV. Le système ternaire Ni-Fe-Sb

1- Diagramme d'équilibre de phase

Il existe seulement trois composés définis dans le ternaire Fe-Ni-Sb (figure 7) : 2 composés isostructuraux de $NiSb_2$ et $FeSb_2$ de structure marcassite $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ et $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$, le troisième est un composé de structure skutterudite $FeNiSb_3$ [228]. De nombreux domaines non définis et des domaines de solution solide apparaissent également [206, 229].

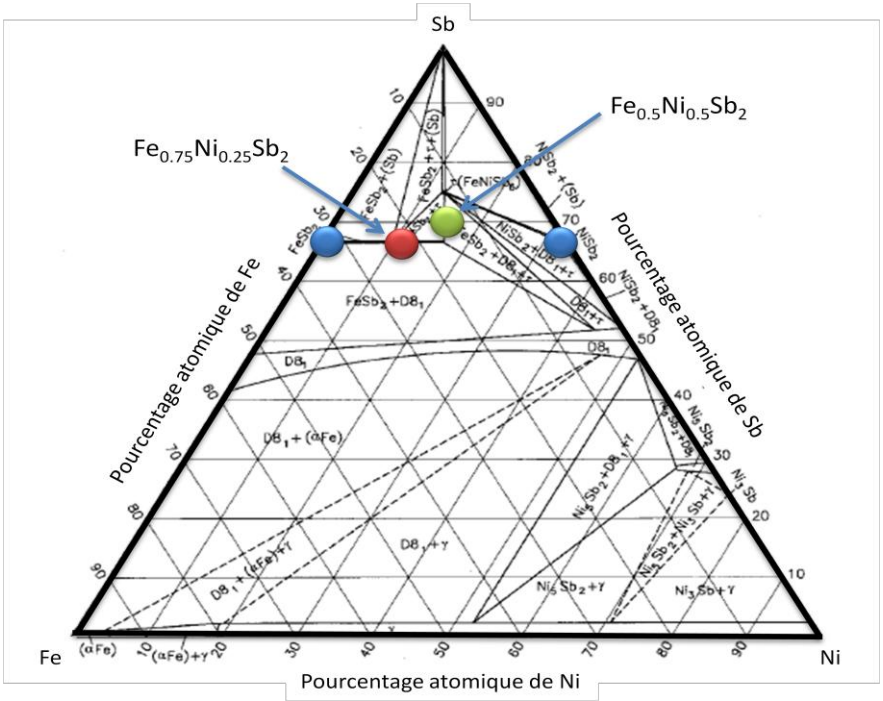


Figure 7 : Diagramme d'équilibre ternaire Ni, Fe, Sb. Les composés étudiés dans ce travail ont été représentés par des points rouge et vert [230].

2- Description structurale

Les paramètres et volumes de maille de $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ et $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$ sont sensiblement différents par rapport à $NiSb_2$ et de $FeSb_2$ (Pnnm) (tableau 4). Dans ce cas, les atomes de fer et de nickel partagent le site 2a.

Antimoniures	Groupe d'espace	Type Structural	Positions atomiques			Paramètres de maille (Å)
			Wyckoff	Tx occ.	(x;y;z)	
$Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$	Pnnm	FeS_2	Ni :2a Fe : 2a Sb:2c	0.5 0.5 1	(0;0;0) (0;0;0) (0.196; 0.36; 0)	a=5.64328 b=6.440 c=3.385 V=123.02 ($Å^3$)
$Ni_{0.25}Fe_{0.75}Sb_2$	Pnnm	FeS_2	Ni :2a Fe : 2a Sb : 4g	0.5 0.5 1	(0;0;0) (0;0;0) (0.193;0.357; 0)	a=5.753 b=6.493 c=3.268 V=122.07 ($Å^3$)

Tableau 4 : Données cristallographiques relatives aux différentes phases intermétalliques du système Fe-Ni-Sb.

V. Protocoles de synthèses

Nous allons détailler ici les différentes synthèses utilisées pour préparer des phases $Ni_xFe_{1-x}Sb_2$ (x=0; 0.25; 0.5; 1) avec des morphologies de poudres différentes ainsi que le protocole employé pour structurer les électrodes dans le but d'améliorer les performances électrochimiques.

1- Synthèse par voie céramique (haute température)

Les antimoniures de fer et de nickel ont été obtenus par réaction des poudres de fer et de nickel avec de l'antimoine, en quantités stœchiométriques, dans un tube en silice scellé sous vide (figure 8). Les rampes thermiques, température de synthèse, durée de traitement et refroidissement seront indiqués pour chaque matériau et ont été définis à partir du diagramme d'équilibre des phases.

Les phases lithiées Li_3Sb, Li_xFeSb_4 (voir chapitre 4) ont été préparées en tubes d'inox scellés sous vide pour éviter la réaction du lithium avec le quartz.

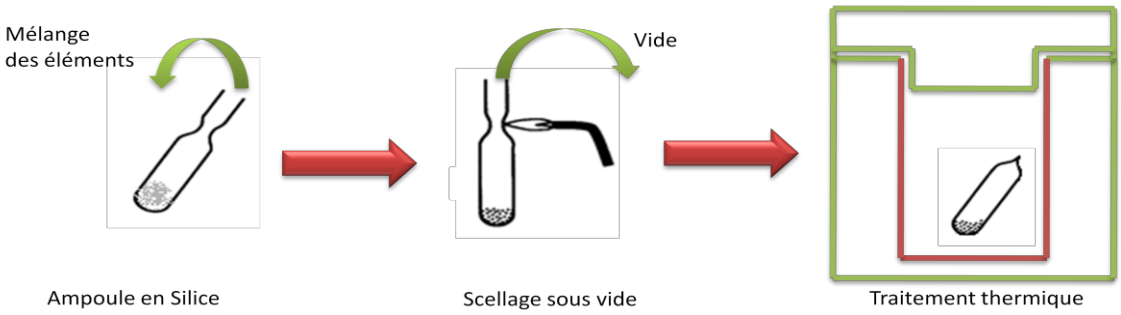


Figure 8 : Etapes successives de la synthèse par voie céramique

2- Synthèse par voie mécanique (mécano-synthèse ou Ball Milling)

La mécanosynthèse est une technique qui consiste à broyer mécaniquement les poudres (nickel, fer, antimoine) selon la stœchiométrie désirée dans un bol en inox. Le bol rempli des poudres élémentaires et des billes en acier (rapport massique poudre/bille =1/16) est hermétiquement fermé sous atmosphère d'argon.

3- Antimoniures supportés

3.1- Sur mousse de nickel

Cette synthèse a été mise en place par F. Gillot [231] pour la structuration d'électrodes de phosphures de métaux de transition. Dans ce cas, le phosphore sublime à basse température (278°C) pour réagir rapidement avec le métal.

L'antimoine ne sublime qu'à partir de 1586°C, ce qui impose de trouver un moyen de réaction différent de celui utilisé dans la synthèse des phosphures [232]. L'antimoine en phase solide dans une nacelle en alumine, sous flux de gaz, réagit dans ce cas avec une mousse métallique de nickel (figure 9). Différents traitements thermiques et durées de réaction ont été testés pour obtenir la composition voulue. Un traitement thermique de trop courte durée ne permet pas la formation de la phase souhaitée alors qu'un traitement thermique trop long consomme l'ensemble de la mousse de nickel pour donner de la poudre.

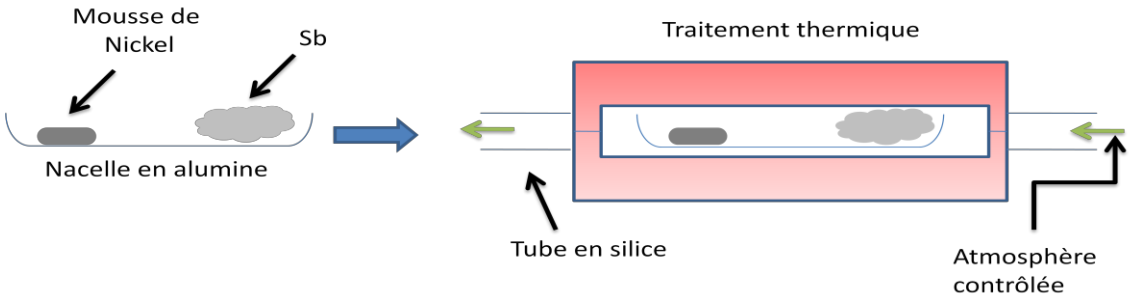


Figure 9 : Etapes successives de la synthèse de mousse de nickel.

3.2- Sur nanopiliers de nickel

En nous inspirant d'une étude précédente d'électrodes nanoarchitecturées de Cu_3P et NiP_2 (Cu_3P [233], Ni_xP_y [234]), nous avons développé la même technique que celle réalisée sur mousse, sur un support de nanopiliers de nickel préparé par l'équipe de P. Simon (CIRIMAT, Toulouse) [235]. Dans ce cas là, la recherche de bonnes conditions de synthèse se complexifie encore, puisque la réaction des nanopiliers peut être très rapide. Le traitement thermique avec l'antimoine est effectué soit dans un four tubulaire sous atmosphère contrôlée avec dépôt de poudre d'antimoine, soit en tube scellé sous vide, en prenant soin de ne pas avoir de contacts entre les nanopiliers et la poudre d'antimoine, pour éviter les inhomogénéités de composition.

3.3- Sur couche Mince

Le principe est le même que précédemment avec un dépôt d'antimoine solide à distance d'une couche mince dans un four tubulaire sous atmosphère contrôlée d'Ar/H_2. Les couches minces de nickel sont préparées en collaboration avec J.-F. Pierson (LSGS, Orléans).

VI. Synthèses et caractérisations

Les caractérisations structurales des matériaux préparés sont réalisées par diffraction des Rayons X sur poudre. Morphologie et texture de poudres sont évaluées par microscopie électronique à balayage (MEB). La spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe et ^{121}Sb permet d'identifier l'environnement du fer et de l'antimoine et de déterminer le degré d'oxydation (qui doit néanmoins être considéré avec précaution étant donné la nature partiellement covalente

des liaisons M-Sb), les mesures magnétiques par magnétomètre SQUID (Super QUatum Interface Device) permettent de mettre en évidence les phases magnétiques, et de manière originale de donner une estimation de la taille des particules. L'ensemble de ces techniques est détaillé en *Annexe.*

1- Le composé $NiSb_2$ par voie haute température

1.1- Conditions de synthèse

La phase $NiSb_2$ a été synthétisée en tube scellé sous vide. Le diagramme binaire montre que cette phase se décompose à 620°C. En conséquence la température de synthèse n'a jamais dépassé 610°C. La montée en température est de 2°C/min jusqu'à une température de 610°C, cette température a été maintenue 7 jours, puis une trempe à l'eau a été effectuée (figure 10).

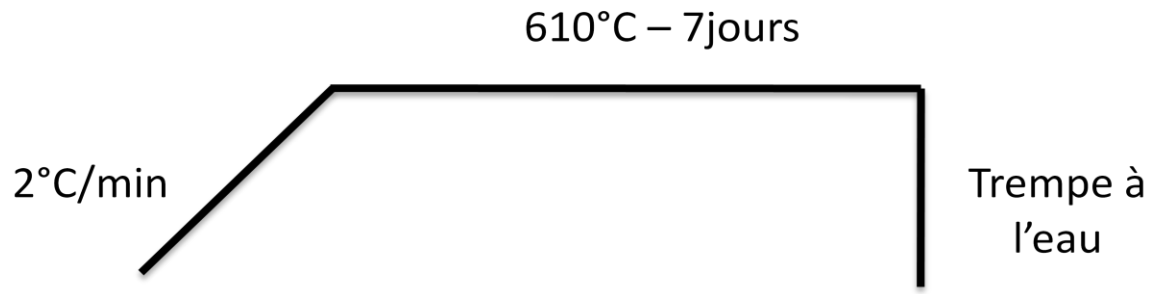


Figure 10 : Profil de température utilisé pour la synthèse de $NiSb_2$.

1.2- Caractérisation structurale par DRX

Le diffractogramme expérimental de la phase $NiSb_2$ (figure 11) est en accord avec celui répertorié dans la littérature pour $NiSb_2$ de maille orthorhombique (fiche JCPDS N° 25-1083). Aucune autre phase n'a été détectée. L'affinement structural (Rietveld) est reporté dans les tableaux 5 et 6.

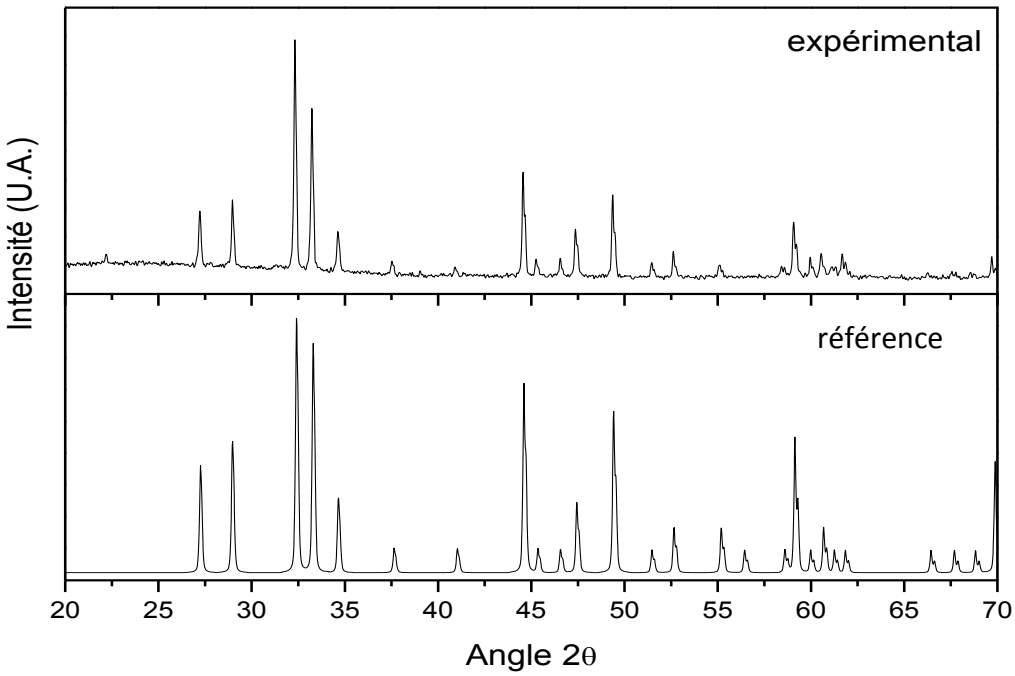


Figure 11 : Diffractogramme expérimental et de référence de la phase $NiSb_2$ ($\lambda_{CuK\alpha}$=1.5418Å)

Les paramètres structuraux sont en bon accord avec les données de la littérature, un facteur de Bragg de 6.3 et un χ^2 de 4.9 ont été obtenus.

	Paramètres de maille de la phase $NiSb_2$			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)
Expérimentaux	5.183(2)	6.317(1)	3.837(2)	125.6(2)
Littérature[236]	5.178	6.319	3.832	125.4

Tableau 5 : affinements des paramètres de maille de $NiSb_2$ (FullProf)

Positions atomiques de la phase $NiSb_2$ (Rb=6.3; Rf= 5.8; χ^2=4.92)							
	Position de Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Occ	Atome
Littérature[236]	2a	0	0	0	-	1	Ni
	4g	0.219	0.359	0	-	1	Sb
Expérimentaux	2a	0	0	0	0.57(2)	0.42(1)	Ni
	4g	0.215(3)	0.360(3)	0	1.00(5)	0.43(3)	Sb

Tableau 6 : affinements des positions atomiques de maille de $NiSb_2$ (FullProf)

1.3- Caractérisation structurale par MEB

Les clichés de MEB de la phase $NiSb_2$ sont représentés sur la figure 12. Ils rendent compte de la polydispersité de la poudre avec des tailles de particules primaires de 1 à 10 µm, et secondaires (ou plutôt agrégats) de 20 à 50µm (caractéristiques des synthèses par voie céramique).

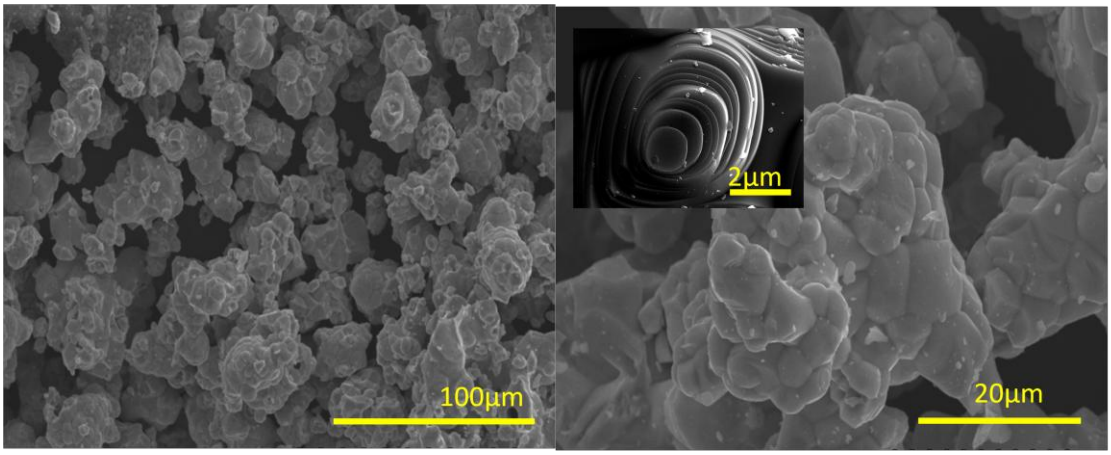


Figure 12 : Clichés MEB de la phase $NiSb_2$ à différents grossissements.

Ces différents clichés montrent à très fort grossissement, que la croissance cristalline se fait par couches.

1.4- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer ^{121}Sb

La figure 13 présente le spectre Mössbauer ^{121}Sb expérimental de $NiSb_2$. Les paramètres hyperfins (déplacement isomérique, éclatement quadripolaire et largeur de raie) sont rassemblés dans le tableau 7 et sont en accord avec ceux de la littérature.

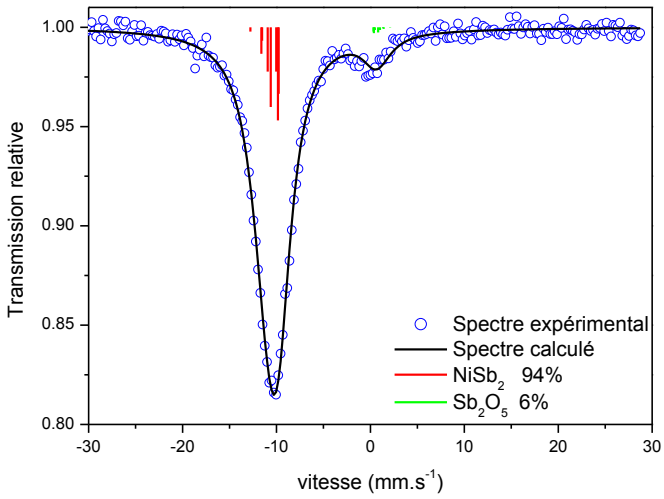


Figure 13 : Spectre Mössbauer du composé $NiSb_2$.

Une deuxième contribution apparait sur le spectre qui a été attribué à un oxyde d'antimoine de type Sb_2O_5 (en vert figure 13).

Phase	δ (mm s^{-1})	eQV_{zz} (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	C.R. (%)	Identification
$NiSb_2$	-1.65 (2)	6.37 (9)	1.79 (6)	94 (3)	**$NiSb_2$**
	8.89 (0)	-3.70 (1)	1.79 (6)	6 (3)	**Sb_2O_5**
Littérature[237]	-1.54	6.22	1.6	100	**$NiSb_2$**

Tableau 7 : Paramètres Mössbauer de ^{121}Sb des spectres enregistrés à 4K (T° de l'Hélium) pour la phase $NiSb_2$; δ : déplacement isomérique (donné par rapport à la référence InSb (δ=-8.72mm.s^{-1} par rapport à la source $Ba^{121m}SnO_3$), eQzz : éclatement quadripolaire, Γ :largeur à mi-hauteur, C.R. : contribution relative)

1.5- Résultats obtenus par mécanosynthèse

i. Conditions de synthèse

Des tests ont été entrepris en mécanosynthèse dans le but d'obtenir des poudres avec des particules plus petites que celles obtenues par voie haute température (> 10µm). Par ailleurs, nous avons utilisé cette technique pour essayer de synthétiser la phase $NiSb_2$ "haute pression" puisque dans un travail précédent nous avions obtenu la phase NiP_2 cubique (préparée classiquement sous haute pression). Pour l'obtention de ces produits, différents protocoles ont été établis et sont résumés dans le tableau 8.

Composition	Temps (h)	Vitesse (rpm)	Intervalle (min)	Pause (min)	Broyage effectif (h)
NiSb2-BM1	16	500	10	10	8
NiSb2-BM2	15	500	20	10	10
NiSb2-BM3	30	500	20	10	20
NiSb2-BM4	90	500	20	10	60

Tableau 8 : Conditions de synthèse par broyage mécanique pour l'obtention d'un gramme de matériau.

ii. Analyse en diffraction des RX

Les diffractogrammes présents sur la figure 14 montrent l'influence du temps de broyage sur le produit de synthèse. Les poudres ont été introduites en proportions stœchiométriques pour obtenir $NiSb_2$. Après 60h de broyage effectif, on obtient un mélange composé de NiSb+Sb. On constate qu'un temps de broyage court (produit BM1, 8h effectif) ne fait réagir qu'une faible partie d'antimoine (flèche pic à 28.4°), en revanche en augmentant le temps de broyage actif on voit disparaitre en grande partie l'antimoine au profit de NiSb. Aucune différence n'est observée entre le produit BM3 et BM4 indiquant

qu'un broyage de 20h effectif semble suffisant pour ce produit. Aucune mécanosynthèse n'a permis d'obtenir $NiSb_2$, ni sous sa forme "pression atmosphérique", ni sous sa forme haute pression.

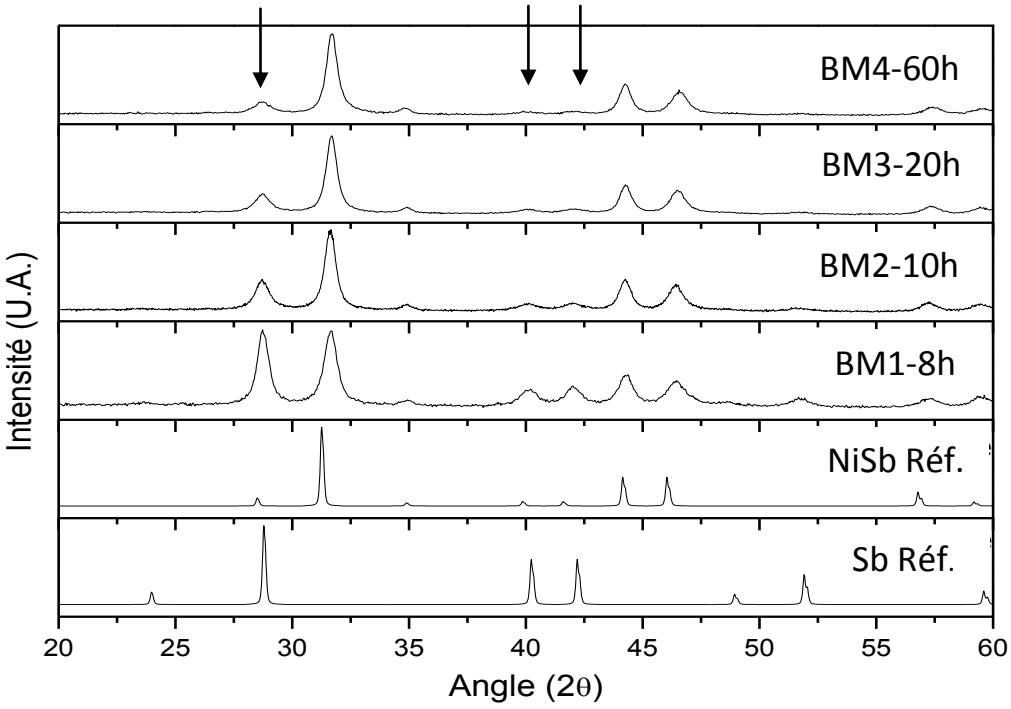


Figure 14 : Diffraction des RX des produits obtenus avec différents temps de broyage, comparés aux diffractogrammes de référence de Sb (fiche JCPDS 01-0802) et NiSb (fiche JCPDS 41-1439).

iii. Caractérisations MEB

Les clichés obtenus en microscopie montrent des agrégats de petites tailles de l'ordre de la dizaine de micromètres. Les particules ont cependant tendance à s'agglomérer (figure 15).

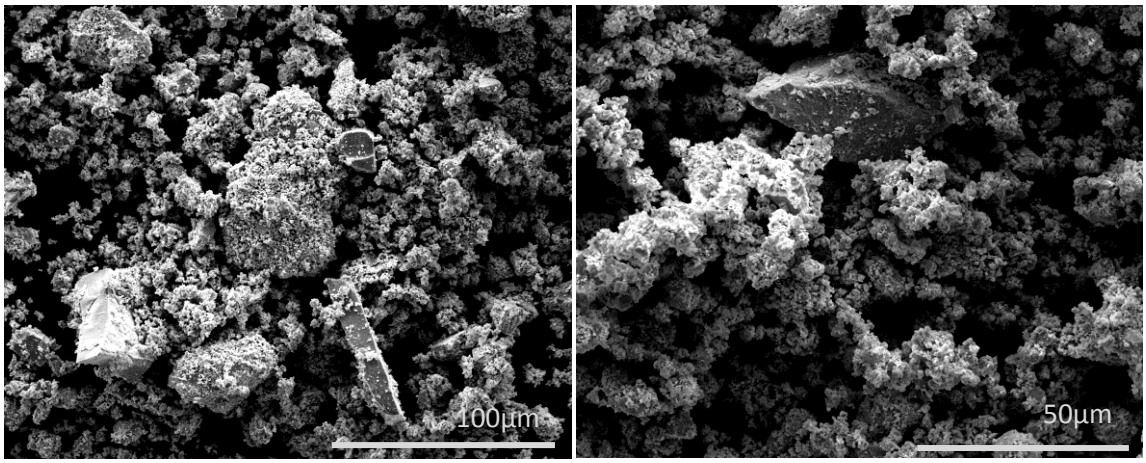


Figure 15 : Clichés MEB du produit $NiSb_2$ obtenu en mécanosynthèse.

iv. Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

Le spectre Mössbauer ^{121}Sb de $NiSb_2$-BM3 est présenté figure 16, il montre trois contributions. La première correspond à l'oxyde d'antimoine de type Sb_2O_5 (amorphe au RX), les deux autres multiplets sont attribuables à NiSb et Sb, ce qui confirme l'analyse par DRX.

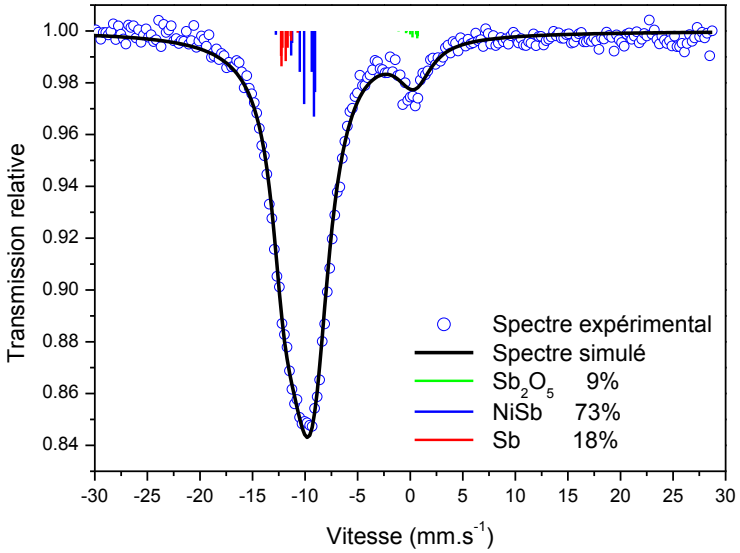


Figure 16 : Spectre Mössbauer du produit obtenu en mécanosynthèse.

Les paramètres hyperfins de ces différents spectres sont regroupés dans le tableau 9.

Phase	δ (mm s^{-1})	eQV$_{zz}$ (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	C.R. (%)	Identification
$NiSb_2$-BM3	-0.28 (2)	5.82 (3)	1.51 (4)	73 (2)	**NiSb**
	-3.24 (1)	3.16 (1)	1.51 (4)	18 (4)	**Sb**
			1.51(4)	9 (4)	**Sb_2O_5**
Littérature	-0.20	5.74	1.37	100	**NiSb**
	-3.25	3.20		100	**Sb**

Tableau 9 : Paramètres Mössbauer de ^{121}Sb des spectres enregistrés à 4K (T° de l'Hélium) pour la phase $NiSb_2$; δ : déplacement isomérique (donné par rapport à la référence InSb (δ=-8.72mm.s^{-1} par rapport à la source $Ba^{121m}SnO_3$), eQzz : éclatement quadripolaire, Γ :largeur à mi-hauteur, C.R. : contribution relative)

2- Le composé $FeSb_2$

2.1- Condition de synthèse

L'étude du diagramme binaire montre que la phase $FeSb_2$ est un composé défini et se décompose à la température de 735°C. $Fesb_2$ a été synthétisé en tube scellé sous vide à la température de 720°C avec une rampe de 1°C/min. La durée du plateau à 720°C a été fixée à 7 jours et suivie d'une trempe à l'eau (figure 17). La synthèse de $FeSb_2$ a également été

réalisée en nacelle de porcelaine dans un four tubulaire sous atmosphère contrôlée de Ar/H_2 (évite l'oxydation des poudres (Sb_2O_5 dans le cas de $NiSb_2$) durant le traitement thermique) à une température de 720°C pendant 8h. Le refroidissement se fait par ouverture du four pour faire chuter rapidement la température tout en maintenant l'atmosphère Ar/H_2. Dans ce type de synthèse, un recuit est parfois nécessaire pour obtenir un produit pur.

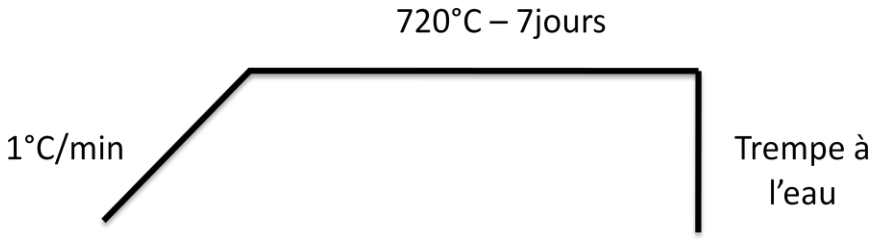


Figure 17 : Profil de température utilisé pour la synthèse $FeSb_2$.

2.2- Caractérisation structurale par DRX

Le diffractogramme de la poudre $FeSb_2$ (figure 18) (fiche JCPDS N°34-1184 (Pnnm) et N° 71-2210 (Pnn2)) montre un bon accord avec la référence $FeSb_2$ (Pnnm). Notons qu'il est difficile de différencier si le groupe d'espace est Pnnm ou Pnn2 (flèche rouge, dédoublement des pics) mais comme nous l'avons vu précédemment cela n'implique que des différences minimes. Les affinements structuraux sont détaillés dans les tableaux 10 et 11.

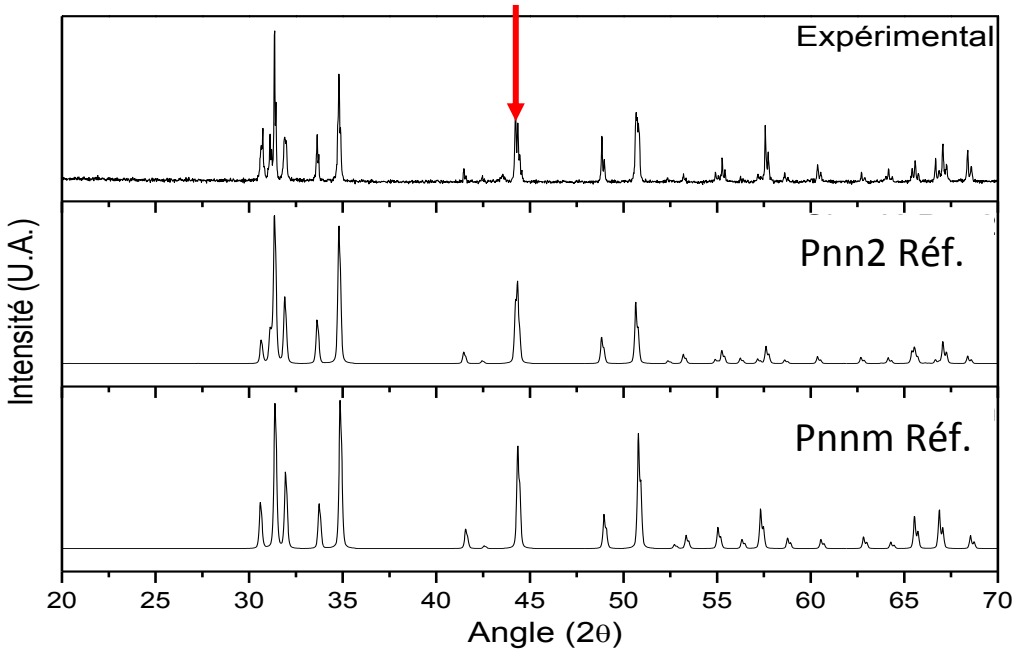


Figure 18 : Comparaison entre le diffractogramme de référence (dans deux groupes d'espaces différents Pnn2, Pnnm) et expérimental de la phase $FeSb_2$.

	Paramètres de maille de la phase $FeSb_2$			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å^3)
Expérimentaux	5.826(2)	6.532(3)	3.197(1)	121.66(2)
Littérature	5.820	6.519	3.188	120.95

Tableau 10 : paramètres de maille affinés de $FeSb_2$ (FullProf)

Positions atomiques de la phase $FeSb_2$ (Rb=6.7; Rf= 5.3; χ^2=3.48)							
	Position de Wyckoff	x	y	z	Biso	Occ	Atome
Littérature	2a	0	0	0	-	1	Fe
	4g	0.188	0.356	0	-	1	Sb
Expérimentaux	2a	0	0	0	0.18(3)	1.02(1)	Fe
	4g	0.183(1)	0.357(2)	0	1.17(1)	1.98(2)	Sb

Tableau 11 : positions atomiques affinées de $FeSb_2$ (FullProf)

2.3- Caractérisation texturale par MEB

Les clichés MEB de la phase $FeSb_2$, figure 19, montrent des particules cristallisées de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.

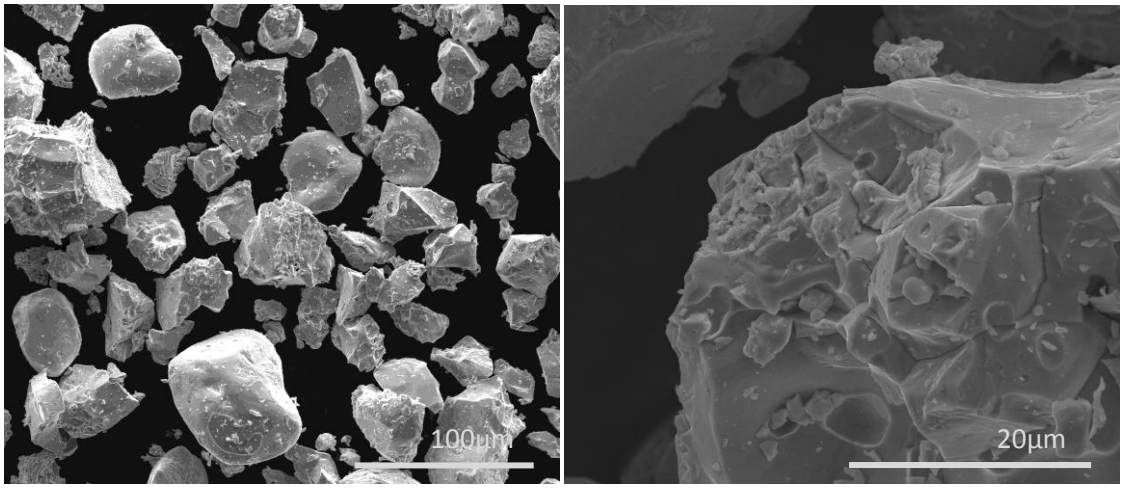


Figure 19 : Clichés MEB de la phase $FeSb_2$ à différents grossissements.

2.4- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer

La figure 20 et le tableau 12 présentent les spectres ^{57}Fe et ^{121}Sb expérimentaux et affinés de $FeSb_2$. Le spectre ^{121}Sb présente deux contributions. La première, majoritaire, est

constituée d'une large bande d'absorption asymétrique attribuable à $FeSb_2$ (Pnnm) d'après les données de la littérature [238, 239], la deuxième est attribuable à un oxyde d'antimoine Sb_2O_5 provenant vraisemblablement de l'oxydation du précurseur Sb.

Le spectre ^{57}Fe de $FeSb_2$ montre également deux contributions sous forme de doublets. Le premier, majoritaire (87 %), est un doublet quadripolaire de paramètres, δ= 0.438 mm/s et Δ= 1.222 mm/s, en bon accord avec celui décrit pour $FeSb_2$ (Pnnm) dans la littérature [240-245] et avec la structure cristalline (octaèdre déformé $FeSb_6$). La présence d'un deuxième sous spectre (δ= 0.39 mm/s et Δ= 0.50 mm/s) dont la proportion n'est pas négligeable (13 %) reste à expliquer et pourrait être due à la deuxième forme légèrement moins symétrique de $FeSb_2$, qui cristallise dans le groupe d'espace Pnn2. Dans les deux cas les valeurs de δ sont caractéristiques du fer au degré d'oxydation formel III [245].

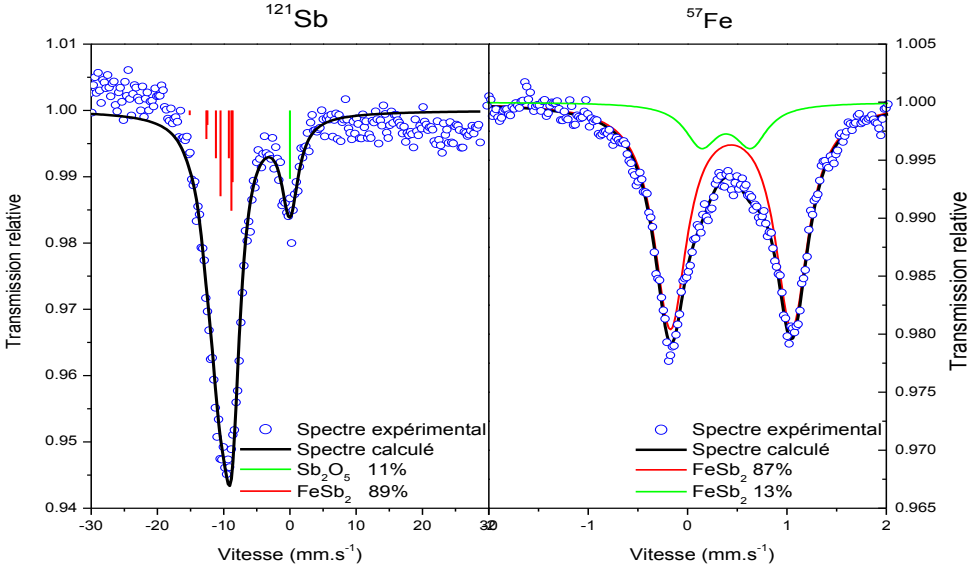


Figure 20 : Spectre Mössbauer du composé $FeSb_2$.

Phase	δ (mm s^{-1})	eQV_{zz} (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	C.R. (%)	Identification
			^{121}Sb		
$FeSb_2$	-1.23(2)	13.6 (2)	1.59 (3)	89 (4)	**$FeSb_2$**
	8.83 (0)	-3.80 (1)	1.59 (3)	11 (4)	**Sb_2O_5**
Littérature[237]	-1.28	14.8	1.56	100	**$FeSb_2$**
			^{57}Fe		
$FeSb_2$	0.438 (3)	1.222 (8)	0.40 (1)	87 (5)	**$FeSb_2$**
	0.39 (2)	0.50 (2)	0.40 (1)	13 (5)	**$FeSb_2$**
Littérature[241]	0.44	1.28	0.32	100	**$FeSb_2$**

Tableau 12 : Paramètres Mössbauer de ^{121}Sb des spectres enregistrés à 4K (T° de l'Hélium) pour la phase $FeSb_2$; δ : déplacement isomérique (donné par rapport à la référence InSb (δ=-8.72mm.s^{-1} par rapport à la source $Ba^{121m}SnO_3$), eQzz : éclatement quadripolaire, Γ :largeur à mi-hauteur, C.R. : contribution relative).Paramètres Mössbauer du ^{57}Fe par rapport à α-Fe

2.5- Propriétés magnétiques de $FeSb_2$

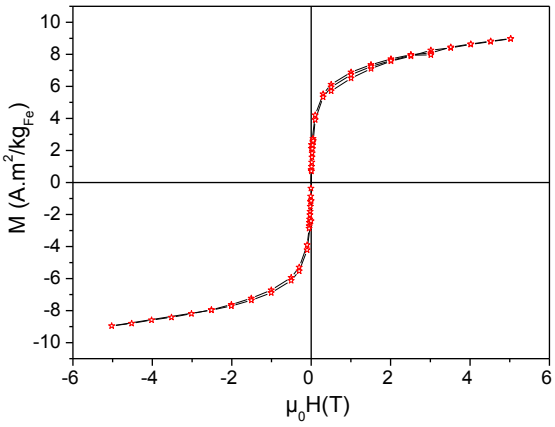


Figure 21 : Aimantation de la phase $FeSb_2$.

$FeSb_2$ est un matériau semi-conducteur de faible gap et montre une sensibilité magnétique faible et indépendante de la température [236, 246] (figure 21). Aux alentours de 100K, la température induit un comportement paramagnétique. A très basse température, le comportement magnétique de $FeSb_2$ est induit par le noyau entièrement diamagnétique.

2.6- Résultats obtenus par mécanosynthèse

i. Conditions de synthèse

Comme pour $NiSb_2$, des tests ont été entrepris en mécanosynthèse afin de diminuer la taille des particules. Compte tenue des résultats obtenus sur la phase $NiSb_2$ en ce qui concerne le temps de broyage actif, un seul test à 30h actif de broyage a été entrepris (tableau 13).

Composition	Temps (h)	Vitesse (rpm)	Intervalle (min)	Pause (min)	Broyage effectif (h)
$FeSb_2$-BM1	60	500	10	15	30

Tableau 13 : Conditions de synthèse par broyage mécanique pour l'obtention d'un gramme de matériau.

ii. Analyse en diffraction des RX

Le diffractogramme présenté sur la figure 22, montre des pics, qui bien que très larges pour une mécanosynthèse, sont tous caractéristiques de la phase $FeSb_2$ de groupe d'espace Pnnm.

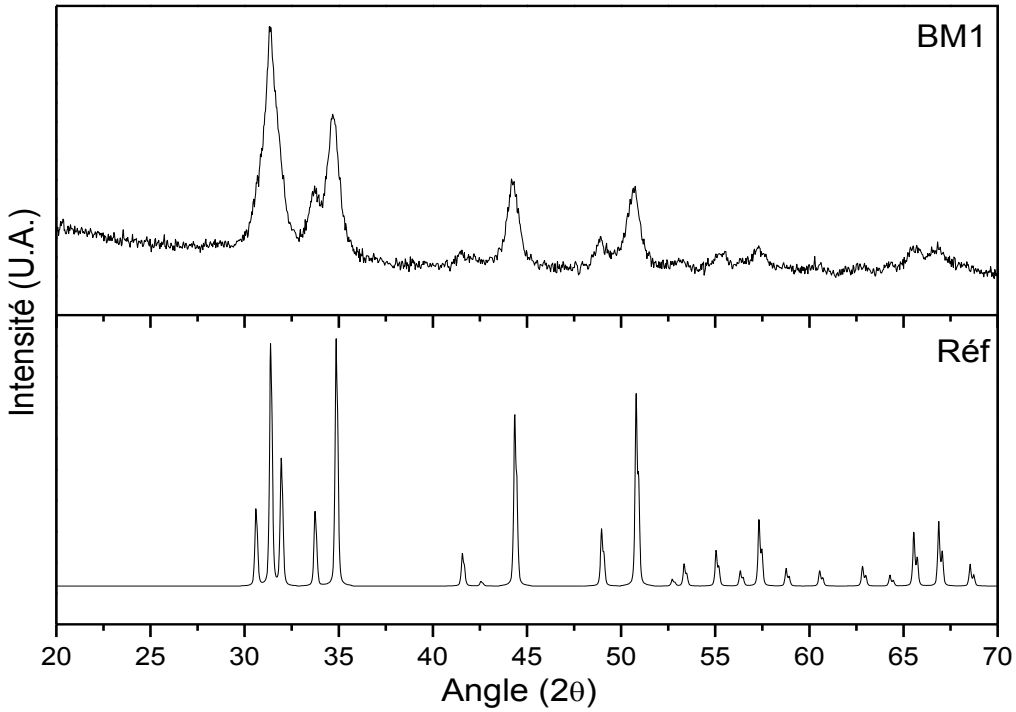


Figure 22 : Comparaison entre le diffractogramme de référence (groupe d'espace Pnnm) et expérimental de la phase $FeSb_2$.

iii. Caractérisations MEB

Sur les clichés MEB (figure 23), on remarque une morphologie de particules très différentes de celles obtenues par voie céramique. Les particules sont très inhomogènes et de plus petites tailles de l'ordre de la dizaine de micromètres, avec une tendance à l'agglomération.

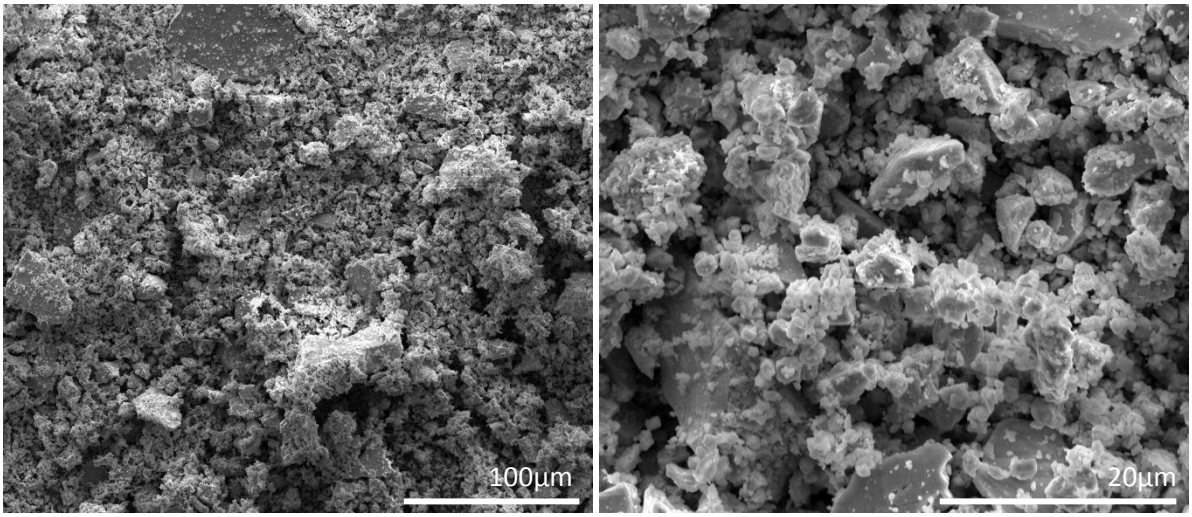


Figure 23 : Clichés MEB de la phase $FeSb_2$ à différents grossissements (mécanosynthèse).

3- *Le composé $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$*

3.1- Condition de synthèse

La phase ternaire $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ a été synthétisée en tube de silice scellé sous vide. Les poudres élémentaires Fe, Ni, Sb ont été mélangées en proportions stœchiométriques. Ce mélange est chauffé par une rampe de 1°C/min à 610°C pendant 7 jours (figure 24). Un recuit a cependant été nécessaire pour faire disparaitre les traces de $FeSb_2$ et $NiSb_2$.

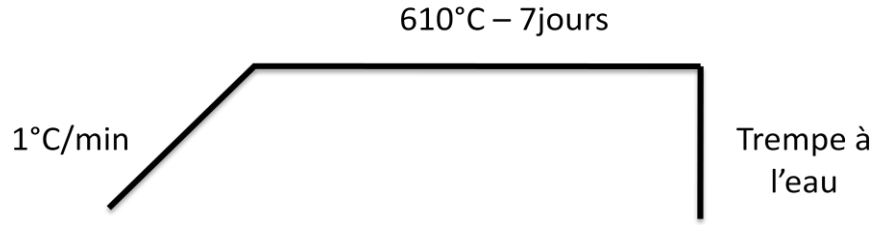


Figure 24 : Profil de température utilisé pour la synthèse de $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$

3.2- Caractérisation structurale par DRX

Le diffractogramme de la phase "$Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$" obtenue puis recuit est représenté figure 25, (Fiche JCDPS N°71-1137) montre un bon accord avec le diffractogramme de référence de $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$. L'affinement structural est reporté dans les tableaux 14 et 15.

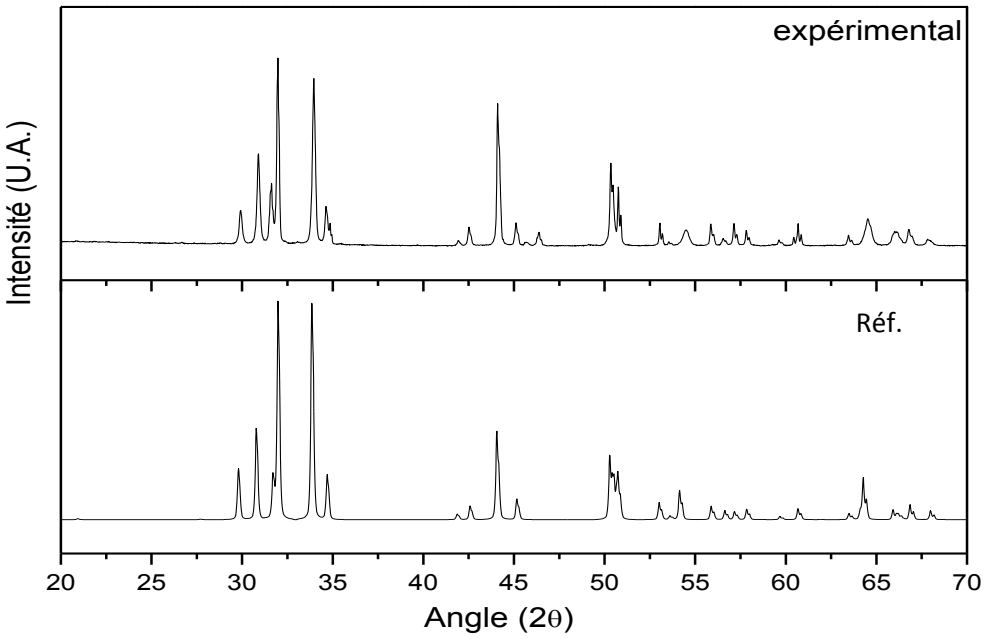


Figure 25 : Comparaison entre le diffractogramme de référence et expérimental de la phase $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$.

Paramètres de maille de la phase $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$				
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V ($Å^3$)
Expérimentaux	5.638(1)	6.424(3)	3.357(1)	121.59(2)
Littérature	5.642	6.424	3.357	121.67

Tableau 14 : affinements des paramètres de maille de $FeSb_2$ (FullProf)

Les paramètres de mailles et les positions atomiques sont en bon accord avec les données de la littérature.

Positions atomiques de la phase $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$ (R_{Bragg}=4.61; Rf= 2.48; χ^2=5.91)							
	Position de Wyckoff	x	y	z	Biso	Occ	Atome
Littérature	2a	0	0	0	-	0.5	Fe
	2a	0	0	0	-	0.5	Ni
	4g	0.196	0.360	0	-	1	Sb
Expérimentaux	2a	0	0	0	1.02(1)	0.509(1)	Fe
	2a	0	0	0	1.02(1)	0.502(1)	Ni
	4g	0.198(4)	0.361(4)	0	0.58(2)	1.96(3)	Sb

Tableau 15 : affinements des positions atomiques de maille de $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$ (FullProf)

3.3- Caractérisation structurale par MEB

Les clichés MEB de la phase $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$, figure 26, montrent des particules bien cristallisées de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

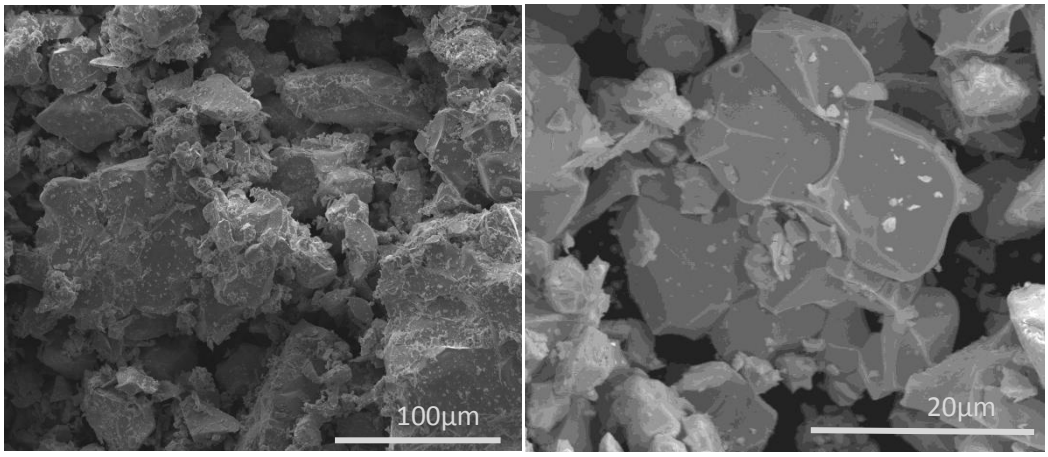


Figure 26 : Clichés MEB de la phase $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ à différents grossissements

3.4- Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

Le spectre ^{121}Sb de $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$ (figure 27, tableau 16) présente deux contributions distinctes. La première est constituée d'une large bande d'absorption asymétrique en accord avec les données de la littérature [247] pour la phase $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$ (Pnnm). La deuxième contribution est comme précédemment attribuable à un oxyde d'antimoine Sb_2O_5.

Pour le spectre ^{57}Fe de $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$, deux doublets apparaissent. Le premier, contribution principale (86 %), est un doublet quadripolaire de paramètres, δ= 0.39 mm/s et Δ= 1.125 mm/s, en bon accord avec ceux de la littérature [247]. La présence d'un deuxième sous spectre (δ= 0.16 mm/s et Δ= 0.41 mm/s) dont la proportion n'est pas négligeable (14 %) reste à expliquer.

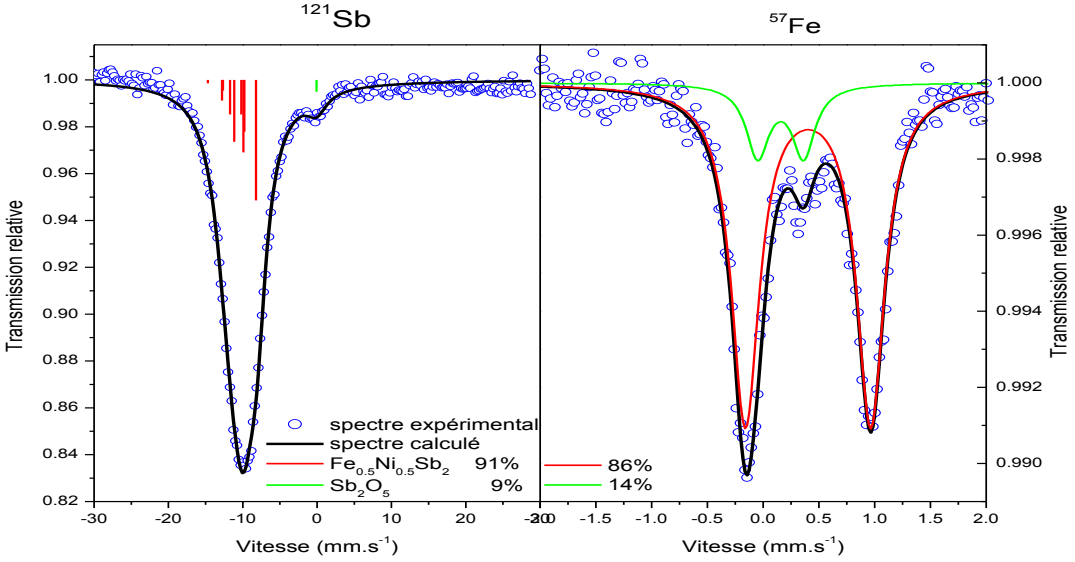


Figure 27 : Spectre Mössbauer du composé $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$.

Phase	δ (mm s^{-1})	eQV_{zz} (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	C.R. (%)	Identification
			^{121}Sb		
$Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$	-1.26 (1)	3.60 (4)	1.83 (3)	94 (2)	**$Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$**
	8.83 (0)	-3.80 (1)	1.60 (3)	6 (4)	**Sb_2O_5**
			^{57}Fe		
$Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$	0.405 (1)	1.15	0.28 (2)	90	**$Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$**
	0.205 (2)	0.42 (5)	0.28 (2)	10	**$Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$**
Littérature	0.39	1.125	0.30	100	**$Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$**

Tableau 16 : Paramètres Mössbauer de ^{121}Sb des spectres enregistrés à 4K (T° de l'Hélium) pour la phase $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$; δ : déplacement isomérique (donné par rapport à la référence InSb (δ=-8.72mm.s^{-1} par rapport à la source $Ba^{121m}SnO_3$), eQzz : éclatement quadripolaire, Γ :largeur à mi-hauteur, C.R. : contribution relative). Paramètres de ^{57}Fe par rapport à α-Fe.

3.5- Résultats obtenus par mécanosynthèse

i. Conditions de synthèse

Comme pour $FeSb_2$ et $NiSb_2$, des mécanosynthèses ont été réalisées afin de diminuer la taille des particules. Compte tenu des résultats obtenus sur les autres phases, un seul test à 30h actif de broyage a été entrepris (Tableau 17).

Composition	Temps (h)	Vitesse (rpm)	Intervalle (min)	Pause (min)	Broyage effectif (h)
$Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$-BM1	60	500	10	15	30

Tableau 17 : Conditions de synthèse par broyage mécanique pour l'obtention d'un gramme de matériau.

ii. Analyse en diffraction des RX

Le diffractogramme présenté sur la figure 28, montre des pics très élargis caractéristiques de la technique et attribuables à la phase $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$.

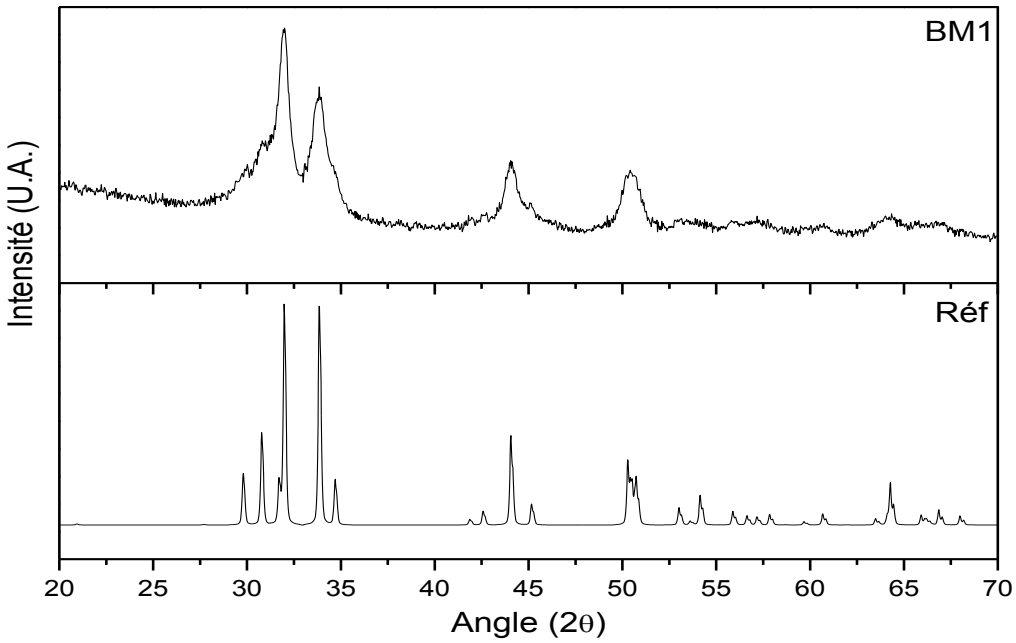


Figure 28 : Diffractogramme de RX de $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$ obtenu par mécanosynthèse.

Aucune phase annexe ne semble visible sur le diffractogramme de la figure 28, le fond continu très intense entre 20° et 35° est vraisemblablement dû à la fluorescence provoquée par le fer en l'absence de monochromateur arrière sur le diffractomètre.

4- *Le composé $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$*

4.1- Condition de synthèse par voie céramique

La phase $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$ a été synthétisée en tube scellé sous vide et aussi par mécanosynthèse. En tube scellé sous vide, quel que soit le traitement thermique imposé, la phase n'a jamais été obtenue et un large excès d'antimoine non réagi est systématiquement décelé (figure 29).

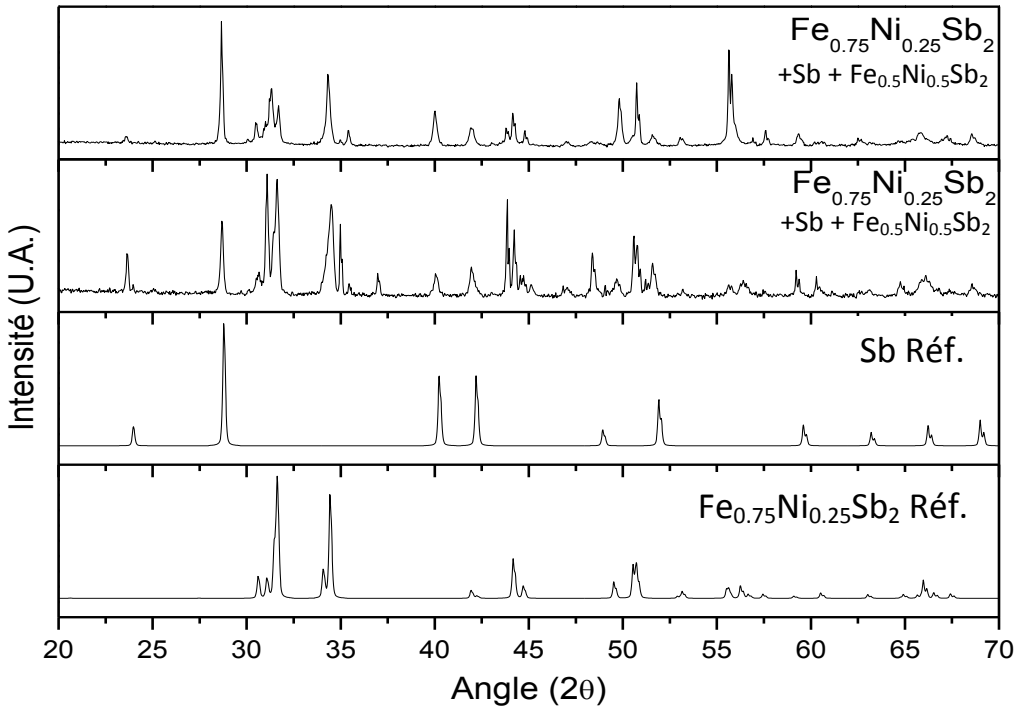


Figure 29 : Diffractogramme des préparations de $Ni_{0.25}Fe_{0.75}Sb_2$ en tube scellé.

4.2- Condition de synthèse par mécanosynthèse

Par la suite cette phase a été obtenue par mécanosynthèse en suivant le protocole décrit dans le tableau 18, mais la largeur des pics ne permet pas de dire si la phase $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ est également présente.

Composition	Temps (h)	Vitesse (rpm)	Intervalle (min)	Pause (min)	Broyage effectif (h)
$Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$-BM1	30	500	10	20	10
$Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$-BM2	60	500	10	20	20
BM2-recuit	Tube scellé sous vide 400°C pendant 15j				

Tableau 18 : Conditions de synthèse par broyage mécanique pour l'obtention d'un gramme de matériau.

Les diffractogrammes de la figure 30 montrent l'influence du temps de broyage sur ce matériau mais surtout l'effet d'un recuit. Les poudres ont été broyées 10 et 20h en proportions stœchiométriques pour obtenir $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$. On ne note pas de différence sur les deux diffractogrammes BM1 et BM2. En revanche, le recuit montre une forte contribution d'antimoine (pic à 28.4°), et de $FeSb_2$. La phase $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$ et/ou $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ semble métastable et le recuit n'est pas favorable à sa cristallisation. Dans la suite de cette étude seul le matériau $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$ obtenu par mécanosynthèse sera étudié.

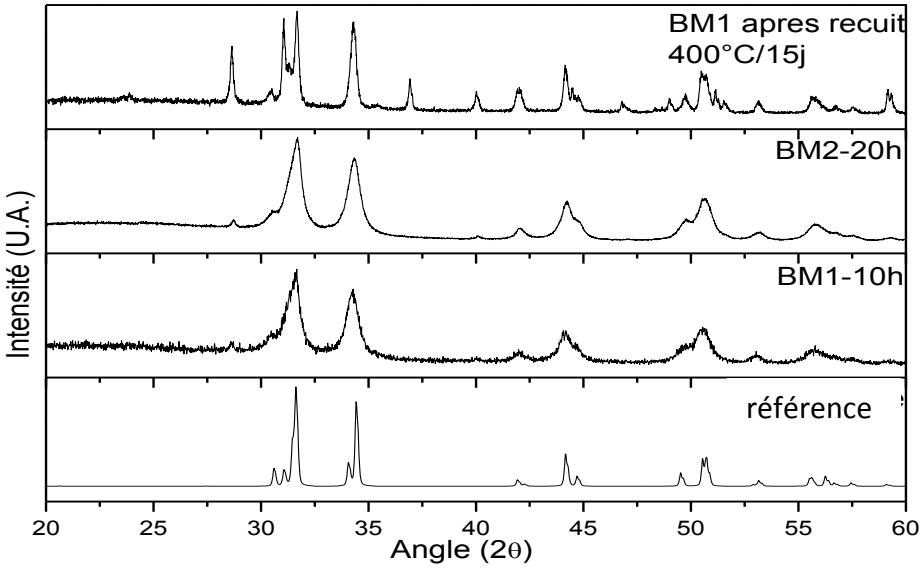


Figure 30 : Diffractogramme des phases $Ni_{0.25}Fe_{0.75}Sb_2$ obtenues par mécanosynthèse.

i. Caractérisation texturale par MEB

Les poudres obtenues par mécanosynthèse sont généralement de taille plus petite que les poudres obtenues par voie céramique (figure 31). Les agrégats sont de l'ordre de la dizaine de micromètre, cependant ils ont tendance à s'agglomérer.

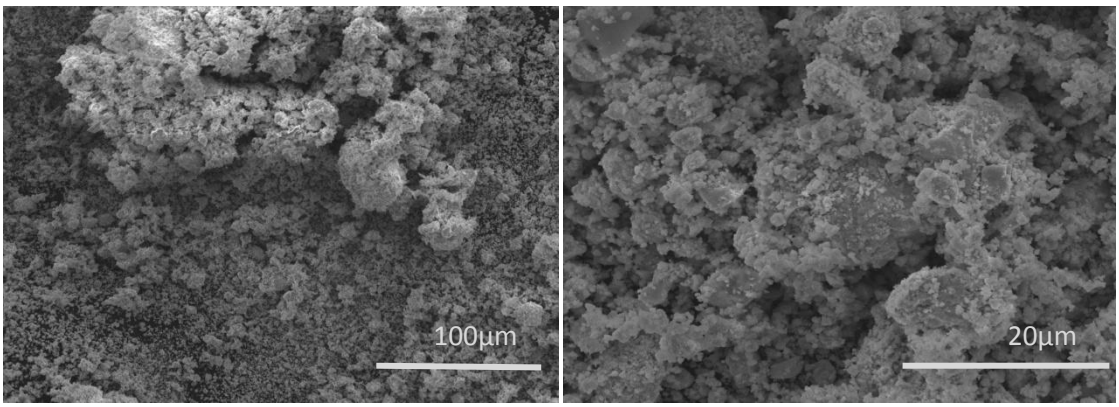


Figure 31 : Clichés de MEB de la phase $Ni_{0.25}Fe_{0.75}Sb_2$ obtenue par mécanosynthèse.

ii. Caractérisation par spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe

Le spectre Mössbauer ^{57}Fe du composé $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$ montre quatre composantes différentes (figure 32). Dans la littérature les paramètres de cette phase ne sont pas reportés. La première composante, majoritaire, est similaire à celle observée pour $FeSb_2$ et pour le ternaire $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$. La valeur du déplacement isomérique (δ= 0.416 mm.s^{-1}) est en accord avec l'environnement octaédrique du fer dans cette structure (tableau 19).

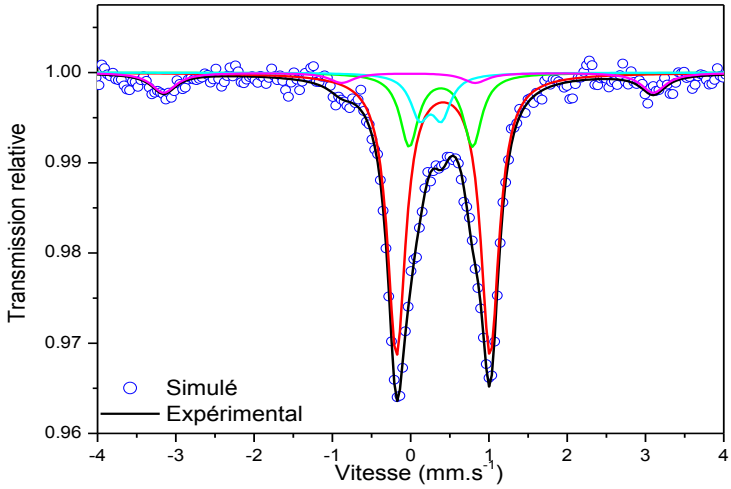


Figure 32 : Spectre Mössbauer ^{57}Fe de la phase $Ni_{0.25}Fe_{0.75}Sb_2$ obtenue par mécanosynthèse.

Phase	δ (mm s^{-1})	eQV_{zz} (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1}) ^{57}Fe	C.R. (%)	Identification
$Ni_{0.25}Fe_{0.75}Sb_2$	0.416 (1)	1.195	0.285 (2)	64	$Ni_{0.25}Fe_{0.75}Sb_2$
	0.386 (2)	0.811 (5)	0.285 (2)	17	
	0.255(1)	0.28	0.285(2)	9	
	0.002	6.25	0.386	10	

Tableau 19 : Paramètres Mössbauer de ^{57}Fe des spectres enregistrés à 300K pour la phase $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$; δ : déplacement isomérique (donné par rapport à la référence α-Fe), eQzz : éclatement quadripolaire, Γ :largeur à mi-hauteur, C.R. : contribution relative).

5- *Comparaison des phases $Ni_xFe_{1-x}Sb_2$*

De $NiSb_2$, $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ à $FeSb_2$, la structure reste identique. Par contre l'occupation cationique (centre des octaèdres de MSb_6) sur le site 2a est modifiée, ce qui entraine une modification des paramètres de maille (figure 33).

Pour l'ensemble de ces composés, nous avons tracé une loi de Végard (entre les paramètres expérimentaux et les valeurs issues de la littérature) afin de suivre les évolutions structurales de ces composés en fonction du remplissage cationique. On constate une très

bonne correspondance entre les valeurs issues de la littérature et celles des matériaux synthétisés.

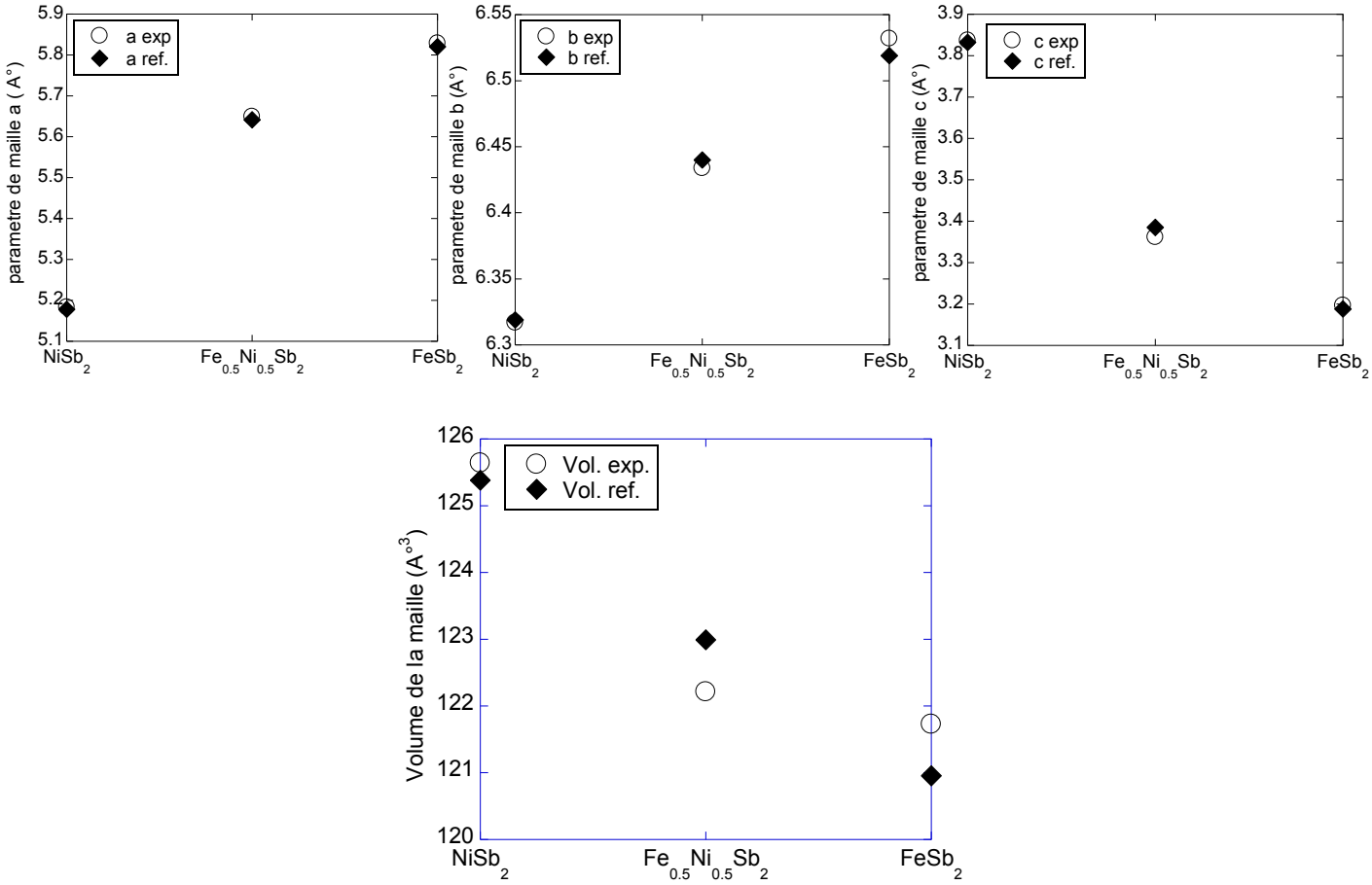


Figure 33 : Loi de Végard pour les paramètres de maille a, b, c et pour le volume de la maille des différentes structures ($NiSb_2$, $FeSb_2$, $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$)

Lorsque le nickel est substitué par le fer, on observe une augmentation de a et de b de 11% et 3% et une diminution de c de 22%. Ces résultats corroborent un effet Jahn-Teller au sein de la structure en fonction du nombre d'électrons apportés par le métal de transition.

CHAPITRE TROIS

"La rigueur vient toujours a bout de l'obstacle"

Leonard de Vinci

Ce chapitre est consacré à l'étude des mécanismes électrochimiques des phases MSb_2 (M=Ni, Fe, Fe/Ni) vis-à-vis du lithium lors des cycles de décharge/charge et notamment à l'identification des espèces chimiques formées au cours du cyclage. Cette étude a été menée en couplant les tests électrochimiques avec des techniques de caractérisations texturales, structurales, électroniques et magnétiques.

I. Dispositifs expérimentaux

1- Dispositif expérimental

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans une cellule de laboratoire de type Swagelok avec l'électrolyte $LiPF_6$ (1 $mol.L^{-1}$) dans un mélange de solvant organique, PC:EC:3DMC (carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, et carbonate de diméthyle).

2- Préparation de l'électrode

Pour les cellules Swagelok, les électrodes sont préparées par un mélange de 85% en masse de matériau actif en poudre (antimoniure étudié), et 15% de noir de carbone (Y50A). La quantité de matériau introduite dans la Swagelok est de l'ordre de 10-12mg. L'additif carboné est actif électrochimiquement vis-à-vis du lithium, ce qui se traduit sur les courbes galvanostatiques par un plateau à 0.75V [248] (figure 1), qui correspond à la formation irréversible de LiC_6 (145 $mAh.g^{-1}$) et d'une couche de passivation.

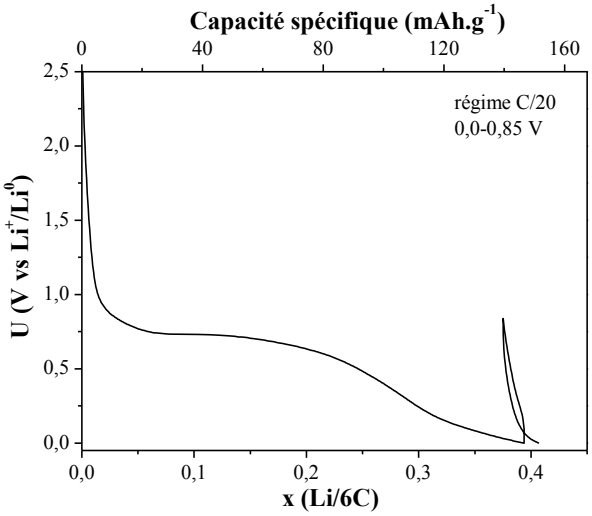


Figure 1 : Courbe galvanostatique du carbone, utilisé comme aditif dans les batteries Li-ion

II. Etude des systèmes binaire $NiSb_2$ – $FeSb_2$

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux phases binaires $NiSb_2$ et $FeSb_2$ synthétisées en tube scellé. Les mécanismes ont été étudiés par DRX *ex-situ* et *in-situ* afin de suivre les changements structuraux dans l'électrode, par spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb et ^{57}Fe pour connaitre les changements de degré d'oxydation et d'environnement des éléments sondés, par mesures magnétiques pour connaitre la susceptibilité magnétique des matériaux. Enfin, d'autres techniques seront utilisées en complément comme les mesures acoustiques.

1- Etude du système $NiSb_2$ (haute température)

1.1- Propriétés électrochimiques

i. Courbes de cyclages

Le composé $NiSb_2$ a été testé vis-à-vis du lithium à différents régimes de charge/décharge de 3C à C/20 (la convention utilisée est C/n équivaut à 1 lithium échangé par unité formulaire en n heures). On constate que les meilleures performances électrochimiques sont obtenues pour le régime C/10 et C/3, avec une capacité spécifique réversible de 510 $mAh.g^{-1}$ maintenue pendant plus de 15 cycles (Figure 3). Lors du premier cycle, on observe une perte en capacité de 15% (seulement 12% si l'on enlève la contribution du carbone en additif). Pour des régimes plus rapides (C) ou plus lents (C/20), la capacité réversible de 420 $mAh.g^{-1}$ est maintenue sans perte pendant plus de 20 cycles. Pour des régimes très rapides (3C), la capacité n'est plus que de 150 $mAh.g^{-1}$, et se maintient sur 15 cycles.

Afin d'analyser les différents processus et de connaitre les potentiels des processus lors de la décharge/charge, nous avons tracé la dérivée de la courbe galvanostatique (figure 2).

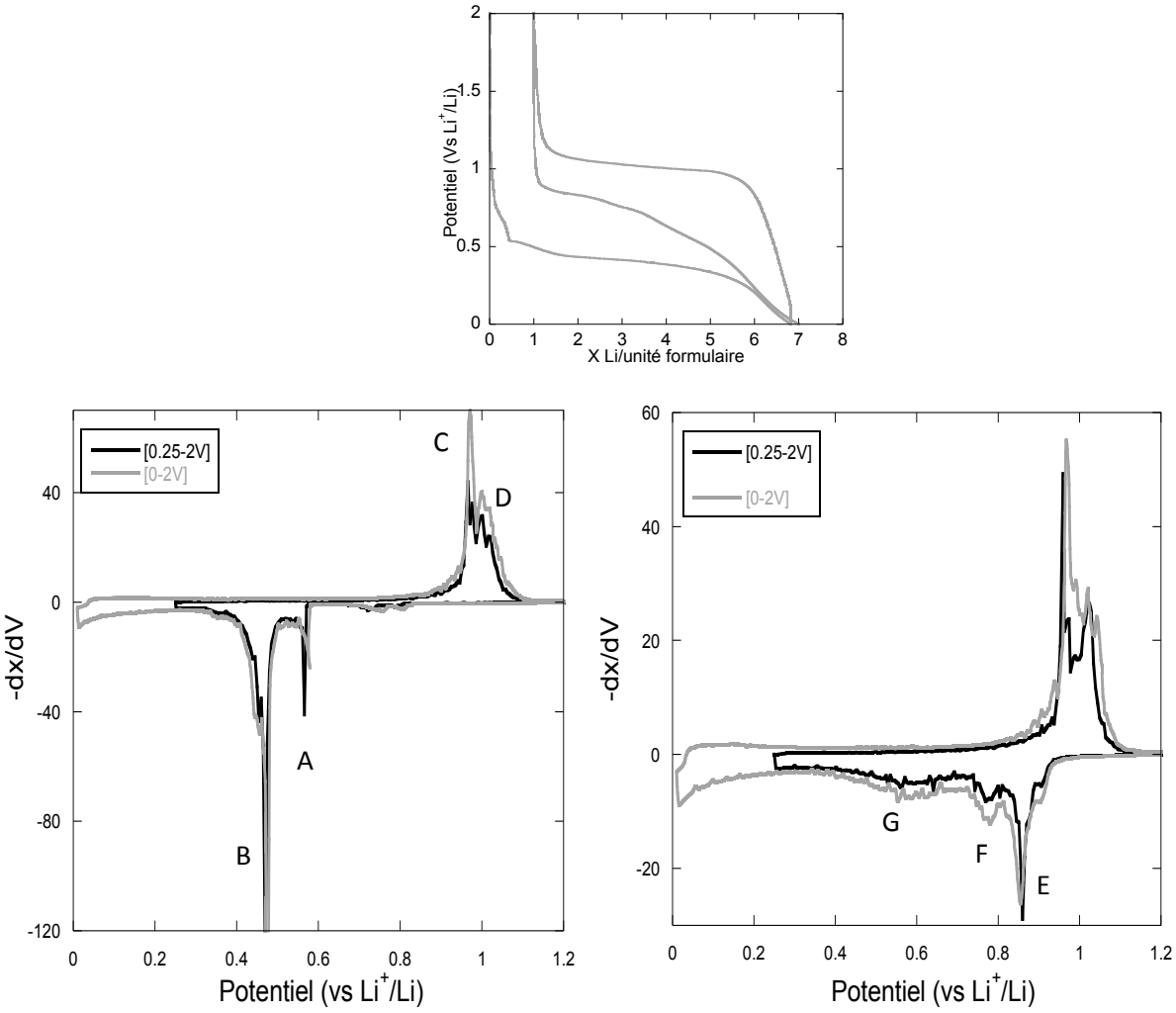


Figure 2 : Courbe de dérivée –dx/dV pour les deux premiers cycles de $NiSb_2$/Li.

ii. Analyses des cycles électrochimiques

Durant la première décharge jusqu'à 0V, la courbe galvanostatique (Figure 2 et 3) montre la réaction de $NiSb_2$ avec 6.85 Lithium, associée à une capacité de 600mAh.g^{-1}. Lors de la réaction du 1er lithium un phénomène est observé de 0.75V à 0.53V attribuable à l'insertion du lithium dans le carbone utilisé comme additif. Un premier court plateau est observé à un potentiel proche de 0.58V (A), correspondant à la réaction de 1 lithium. Un long plateau de potentiel est observé correspondant à la réaction de plus de 5 lithium et caractérisé par un pic de dérivée fin et intense (centré à 0.43V (B)), caractéristique d'un phénomène biphasé. A la fin de la décharge, on observe une rapide chute du potentiel jusqu'à 0 V. Normalement l'alliage le plus lithié que puisse former l'antimoine est Li_3Sb (*chapitre 2 p160*) ce qui correspondrait à une réaction de 6 lithium. Lors de la charge

suivante, 5.85 lithium sont extraits de l'électrode ce qui conduit à une capacité spécifique réversible de 520 $mAh.g^{-1}$ (4100 $mAh.cm^{-3}$). En charge, sur la courbe dérivée on note la présence d'un pic centré à 0.99V (C) avec un épaulement vers 1.03V (D). Pour les décharges suivantes, trois pics distincts entre 0.94V et 0.4V sont mesurés. Deux (E et F) peuvent être attribués à des phénomènes biphasés car ils présentent des pics fins et intenses, le troisième (G) se caractérise par une bosse très large (0.7V à 0.4V). Ces processus réapparaissent à l'identique sur les charges et décharges suivantes. D'autre part la différence de potentiel entre la charge et la décharge augmente en fonction de la vitesse de cyclage. Afin d'analyser l'ensemble de ces processus, différentes caractérisations ont été effectuées pour identifier les intermédiaires réactionnels.

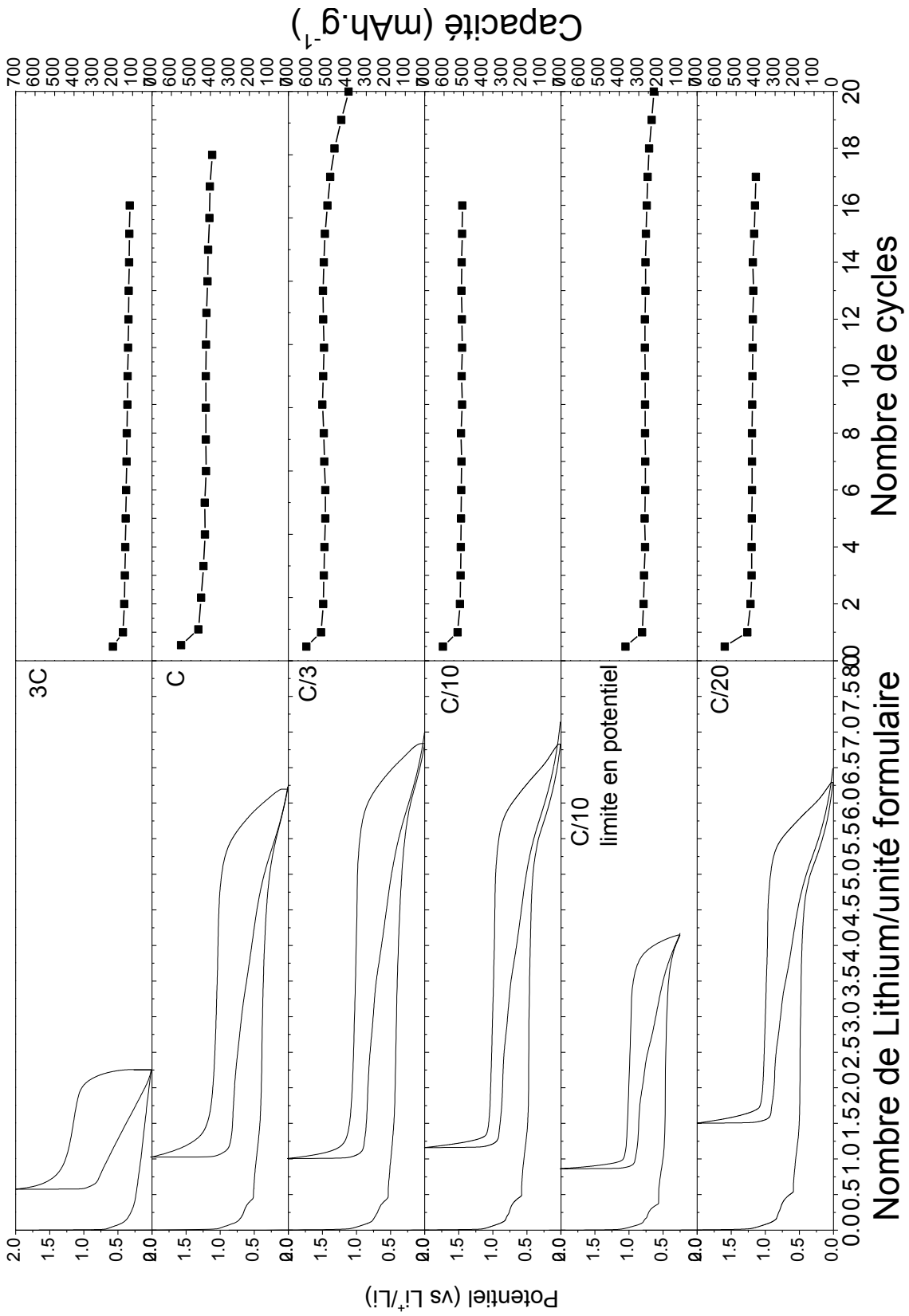


Figure 3 : Courbe galvanostatique d'une cellule de Swagelok utilisant comme électrode positive la phase $NiSb_2$ vis-à-vis du lithium à différents régimes avec la capacité correspondante.

	Processus dans la fenêtre 0V-2V				Capacité (mAh.g^{-1}) / (mAh.cm^{-3})					
	Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1er cycle		Perte au 1er cycle (%)		Capacité au 10eme cycle	
$NiSb_2$-HT	A	0.56V	-	-	C/20	C/10	C/20	C/10	C/20	C/10
	B	0.47V	-	-	520/ 4150	615/ 4900	17	15	430/ 3400	520/ 4150
	C	-	0.97V	-						
	D	-	1V	-						
	E	-	-	0.85V						
	F	-	-	0.77V						
	G	-	-	0.56V						
	Processus dans la fenêtre 0V-2V				Capacité (mAh.g^{-1}) / (mAh.cm^{-3})					
	Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1er cycle		Perte au 1er cycle (%)		Capacité au 10eme cycle	
$NiSb_2$-BM	A	0.82V	-	-	C/20	C/10	C/20	C/10	C/20	C/10
	B	0.73V	-	-	-	440/ 3500	-	32	-	150/ 1180
	C	0.25	0.97V	-						
	D	-	1.02V	-						
	E	-	-	0.87V						
	F	-	-	0.72V						
	G	-	-	0.51V						
	Processus dans la fenêtre 0.25V-2V				Capacité (mAh.g^{-1}) / (mAh.cm^{-3})					
	Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1er cycle		Perte au 1er cycle (%)		Capacité au 10eme cycle	
$NiSb_2$-HT	A	0.56V	-	-	C/20	C/10	C/20	C/10	C/20	C/10
	B	0.47V	-	-	-	370/ 2930	-	24	-	270/ 2141
	C	-	0.96V	-						
	D	-	0.99V	-						
	E	-	-	0.86V						
	F	-	-	0.77V						
	G	-	-	0.57V						

Tableau 1 : Capacité spécifique et processus électrochimique de la phase $NiSb_2$ en fonction du régime et de la fenêtre de potentiel

iii. Courbe électrochimiques en mode GITT

Le comportement du matériau $NiSb_2$ a été également étudié en régime GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technic) (figure 4). Cette technique consiste à appliquer un courant pendant un temps défini puis à ouvrir le circuit permettant ainsi au système de revenir à l'équilibre thermodynamique.

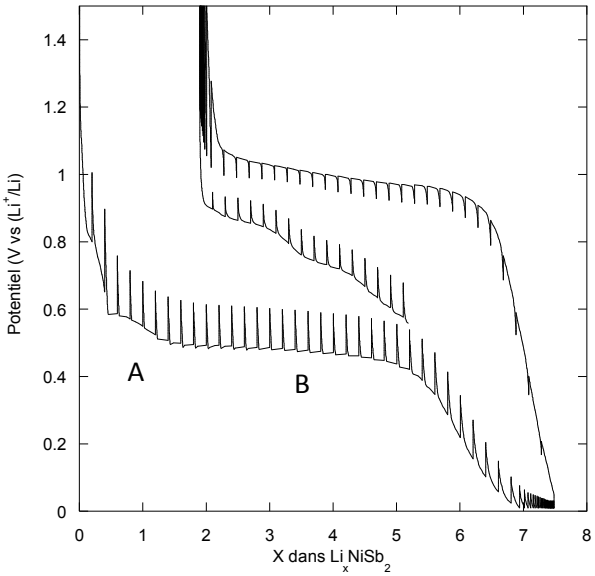


Figure 4 : Courbe galvanostatique en mode GITT : $NiSb_2$ C/20 et relaxé tous les 0.2Li pendant 10h.

Pour $NiSb_2$, une forte augmentation du potentiel est observée en début de décharge (insertion dans le carbone additif et probable formation de la SEI). Sur le plateau de potentiel (A et B), la différence entre le potentiel en OCV (Open Circuit Voltage) et le potentiel en CCV (Current Circuit Voltage) est constante, de l'ordre de 110 mV. Lors du dernier processus au delà de 5.5Li et jusqu'à la fin de décharge à 0V, on constate une chute rapide du potentiel avec une différence entre OCV et CCV de l'ordre de 50 à 60 mV. Pour la charge et la décharge suivante, on constate une plus faible différence entre OCV et CCV (50 mV). Malgré les temps de relaxation relativement longs utilisés pour les courbes galvanostatiques, le potentiel d'équilibre n'est jamais atteint : la courbe GITT en fonction du temps montre des crêtes sans véritable plateau (figure 5, à gauche), avec des pentes dV/dt encore élevées.

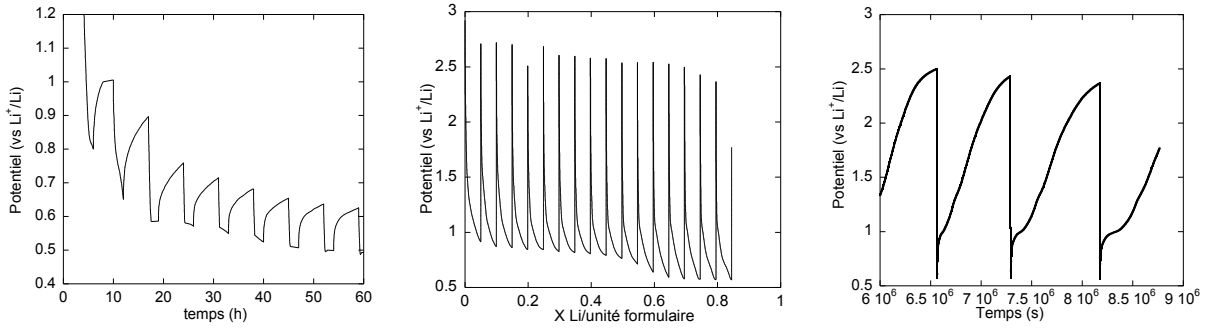


Figure 5 : Courbe de relaxation temps/potentiel de la phase $NiSb_2$ en mode galvanostatique.

C'est afin d'atteindre les conditions à l'équilibre qu'une nouvelle mesure avec une limitation dV/dt de 0.1mV a été effectuée (C/20). Le temps de relaxation dans ce cas est tellement long qu'en 110 jours c'est moins de 1 lithium qui a été inséré (figure 5 milieu et droite). Cependant, l'analyse de ce premier lithium inséré montre que le potentiel d'équilibre atteint des valeurs proches de 2.5V, soit le potentiel de départ du matériau vis-à-vis du lithium. Si l'on se rapporte aux données de la littérature sur les réactions des antimoniures vis-à-vis du lithium, ce premier phénomène peut correspondre à la formation de la SEI (en plus de l'insertion dans le carbone additif).

iv. Changement de régime

La figure 6 montre la courbe galvanostatique de $NiSb_2$ avec changement de régime. Dix cycles ont été mesurés en C/20, puis en C/10, puis C/3, puis C et enfin 3C. Au delà des dix cycles en régime C/20 avec une capacité moyenne de 510 $mAh.g^{-1}$ maintenue sans perte, l'accélération de régime de C/20 à C/10 fait chuter la capacité à 450 $mAh.g^{-1}$, et la perte de la capacité devient drastique en quelques cycles. Par contre en régime C/3 une capacité de 200 $mAh.g^{-1}$ se maintient parfaitement sur les dix cycles. Au-delà, pour les changements de régime suivant, les capacités sont maintenues aux alentours de 150 $mAh.g^{-1}$ en régime C et de 120 $mAh.g^{-1}$ en régime 3C, ce qui correspond aux valeurs observées pour une batterie lancée initialement en régime 3C.

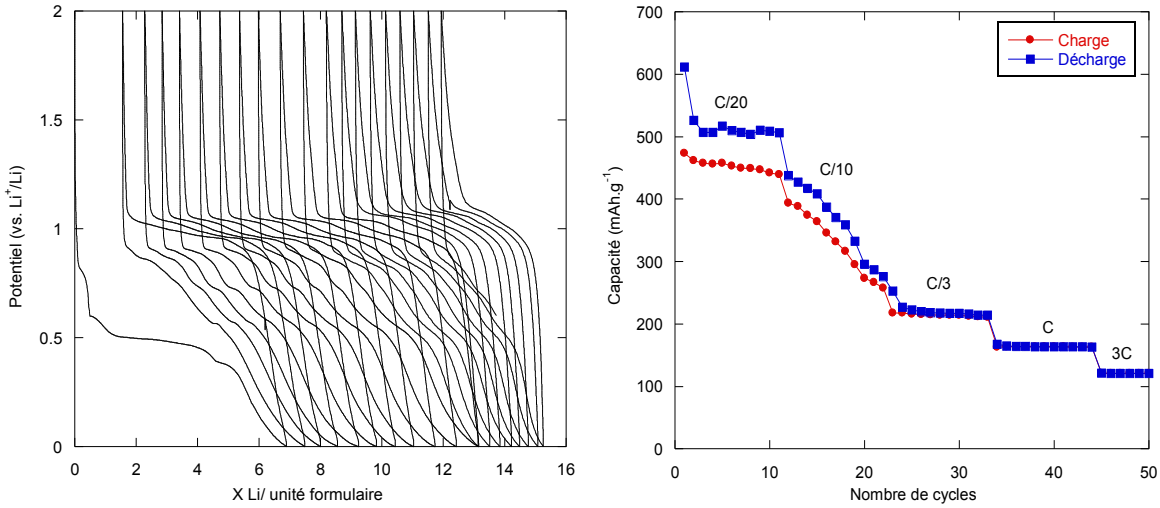


Figure 6 : Courbe galvanostatique de $NiSb_2$/Li à différents régimes avec la tenue en capacité correspondante.

Pour identifier les différents processus électrochimiques, A, B ….G (Figure 2), des analyses en diffraction des rayons X *in-situ* et *ex-situ* ont été entreprises.

1.2- Analyse du mécanisme électrochimique

i. Diffraction des RX *in-situ* et *ex-situ*

Au cours de la première décharge, pour 0<x<1Li, on note un décalage de tous les pics de diffraction de $NiSb_2$ vers les bas angles (Figure 7) indiquant une expansion du volume de maille probablement liée à une insertion (type solution solide) dans $NiSb_2$. Notons que si l'on considère la réaction du carbone et la probable formation de SEI, l'insertion réelle dans $NiSb_2$ est de l'ordre de 0.5Li. Il est à noter qu'aucune phase Li_xNiSb_2 (0<x<1) n'est décrite dans la littérature. Pour la suite de la décharge, on note une diminution progressive des pics de Bragg de la phase Li_xNiSb_2 au profit d'une nouvelle phase identifiée comme étant Li_3Sb de forme cubique Fm3m (fiche JCPDS n° 04-0791). Les pics de cette nouvelle phase sont larges et mal définis indiquant des tailles de particules petites ou un désordre structural.

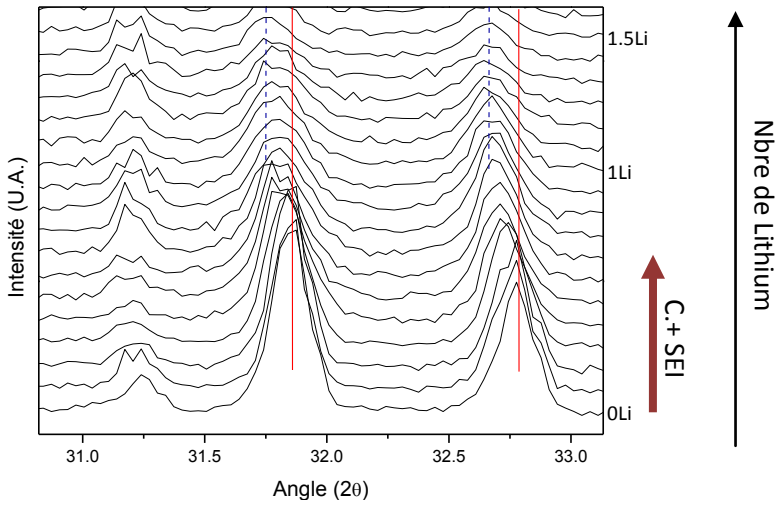


Figure 7 : Diffractogrammes RX *in-situ* de la phase $NiSb_2$ en début de décharge, le trait plein en rouge indique la phase de départ et le trait bleu en pointillé la phase Li_xNiSb_2.

Les diffractogrammes enregistrés (ex-situ, car des problèmes sont apparus pour l'enregistrement in-situ en charge) pendant la charge et la décharge suivante sont présentés sur la figure 8. Lors de la charge on voit, dans un premier temps, disparaitre la phase Li_3Sb au profit d'une nouvelle série de pics de diffraction attribuables à l'antimoine (fiche JCPDS n° 01-0802), puis les pics de Sb semblent diminuer pour laisser place à une seconde série de larges pics de diffraction. Ces pics peuvent soit correspondre à NiSb, soit à $NiSb_2$ sous une forme plus désordonnée que la structure marcassite de départ c'est-à-dire sous la forme haute pression (*voir p157*). A ce stade, même si le mélange "NiSb + Sb" semble mieux correspondre à la composition attendue, nous ne pouvons écarter la possibilité d'avoir formé un "$NiSb_2$" modifié, proche de la forme haute pression [208].

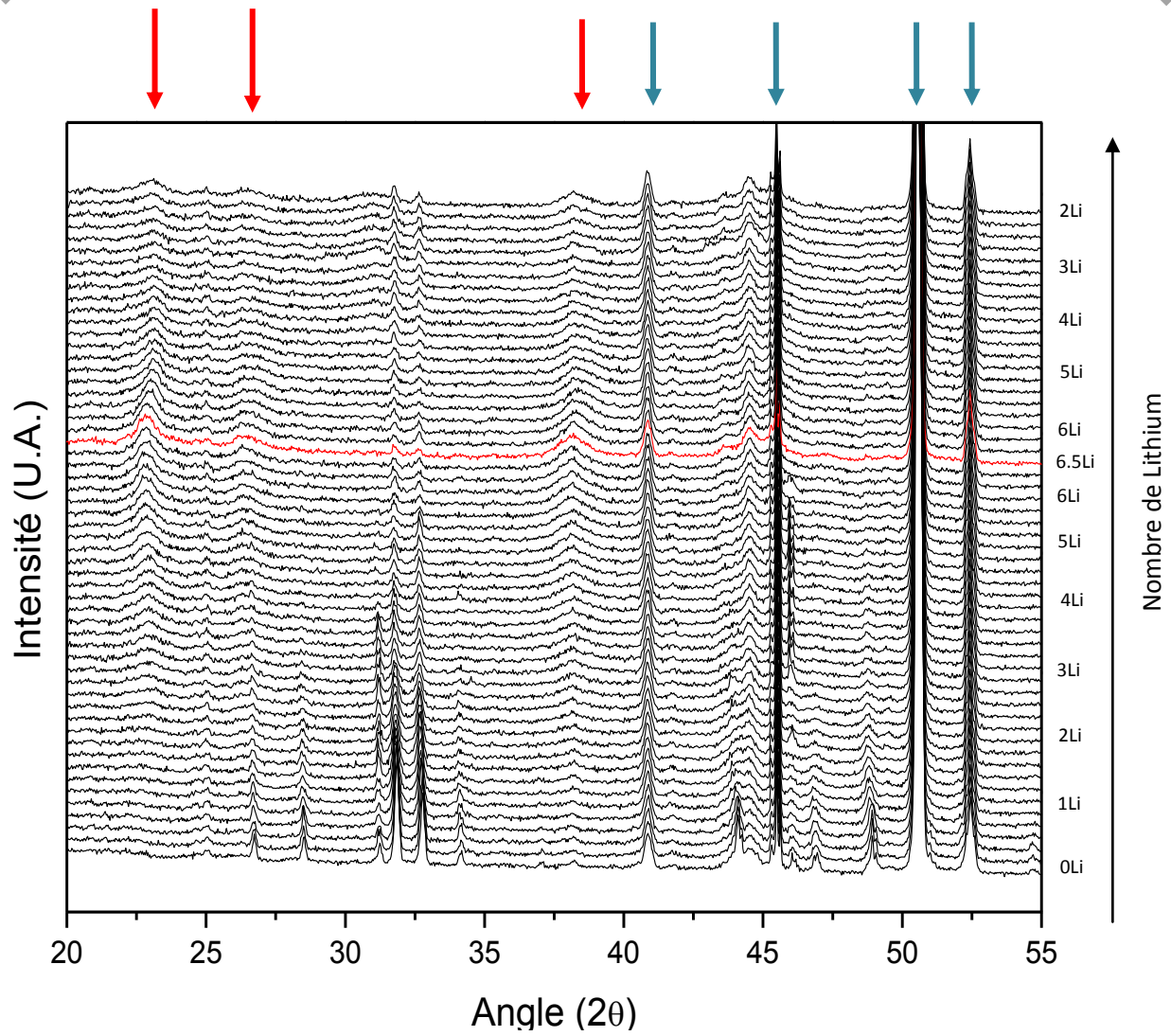


Figure 8 : Diffractogrammes des RX *in-situ* de la phase $NiSb_2$ en décharge/charge. Les flèches rouges indiquent les positions des pics de diffraction de Li_3Sb et les flèches en bleu indiquent les pics de diffraction du Béryllium.

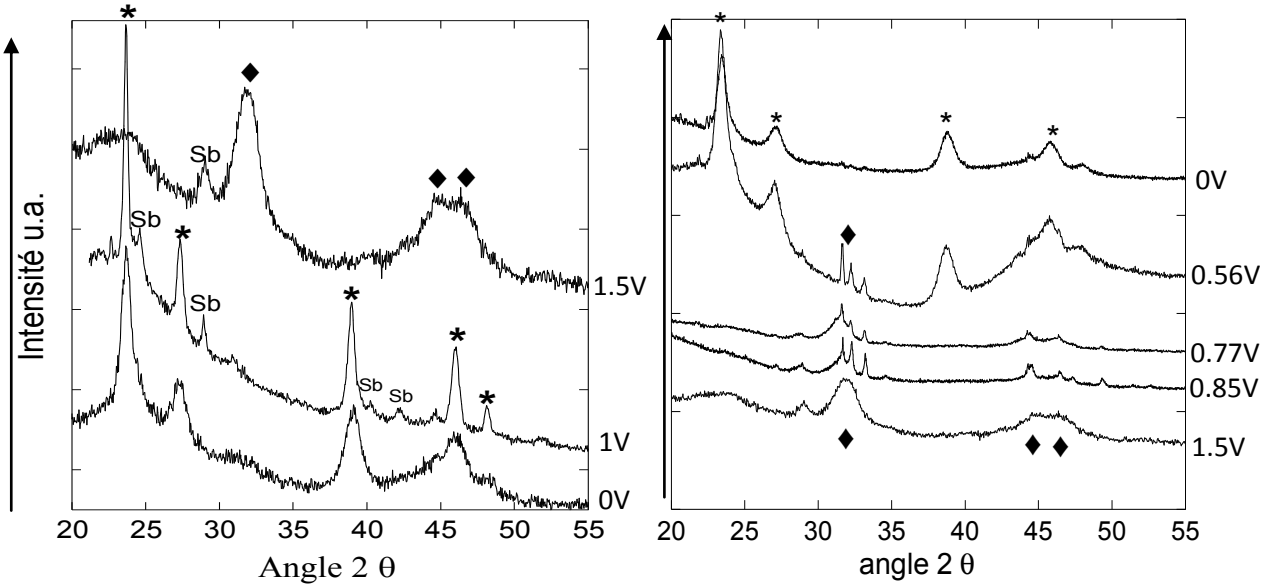


Figure 9 : Diffractogrammes des RX *ex-situ* de la phase $NiSb_2$ (à gauche) en charge et en 2eme décharge (à droite) (*= Li_3Sb; . ♦ = Phase inconnue)

Rque : Rappelons que ces DRX sont réalisés ex-situ sur des poudres prélevées sur des batteries différentes, ce qui peut expliquer des traces de matériau de départ $NiSb_2$ résiduelles dans certains cas et pas dans d'autres

Les particules de nickel métallique n'ont jusqu'à présent pas été détectées par DRX probablement en raison de leur taille nanométrique comme déjà rencontré dans le cas des phosphures de nickel [249]. En deuxième décharge (figure 9), les pics de Bragg de Sb disparaissent, au profit de Li_3Sb sous sa forme cubique, puis la phase "$NiSb_2$ haute pression" ou NiSb disparaissent au profit de la phase Li_3Sb cubique.

Afin d'identifier la nature de l'électrode chargée, c'est-à-dire NiSb+Sb ou "$NiSb_2$" + Sb, la dérivée de la courbe galvanostatique en seconde décharge (donc à partir du mélange à identifier) a été comparée à celle de différents mélanges susceptibles d'avoir la même composition. Pour ce faire nous avons superposé la courbe dérivée de la 2^{eme} décharge de $NiSb_2$/Li avec celle de la 1^{ere} décharge de $NiSb_2$-BM (préparé par mécanosynthèse et analysé comme étant NiSb+Sb), de NiSb-BM (préparé par voie mécanosynthèse), de Sb (les processus à 0.85V et 0.7V sont décrits dans la littérature comme étant Sb→ Li_2Sb et Li_2Sb → Li_3Sb) (figure 10) [250].

<u>NB :</u> En parallèle de l'étude du comportement électrochimique de $NiSb_2$ type marcassite, nous nous sommes également intéressés à l'autre variété de $NiSb_2$, appelé haute pression (voir page 157). La mécanosynthèse est une technique qui dans certains cas permet de former des phases classiquement obtenues par des procédés bien plus complexes, sous haute pression [208]. La synthèse a échoué puisque le produit de mécanosynthèse a été caractérisé par DRX comme étant un mélange (NiSb+Sb) (voir page 169).

ii. <u>Comparaison avec d'autres dérivées</u>

Grâce à ces comparaisons on peut clairement établir que le premier phénomène à 0.85V correspond à la transformation de Sb en Li_2Sb, le phénomène suivant à 0.77V correspond à la transformation de Li_2Sb en Li_3Sb. Ces intermédiaires réactionnels ont été rencontrés dans le mécanisme de InSb décrit par Dahn [22]. Le 3^{eme} phénomène est attribuable à la réduction de la phase inconnue (NiSb ou "$NiSb_2$") et s'étend de 0.7V à 0.45V (cercle rouge) (figure 10). Les courbes de décharge de NiSb-HT, NiSb-BM (mécanosynthèse), présentent un pic caractéristique intense (de la réaction de NiSb/Li) entre 0.35V et 0.25V

selon la morphologie et la taille de particules (haute température ou mécanosynthèse) que ne présente pas du tout la phase étudiée. Le pic très large centré à 0.6V ne peut donc pas être attribué à la réaction de NiSb.

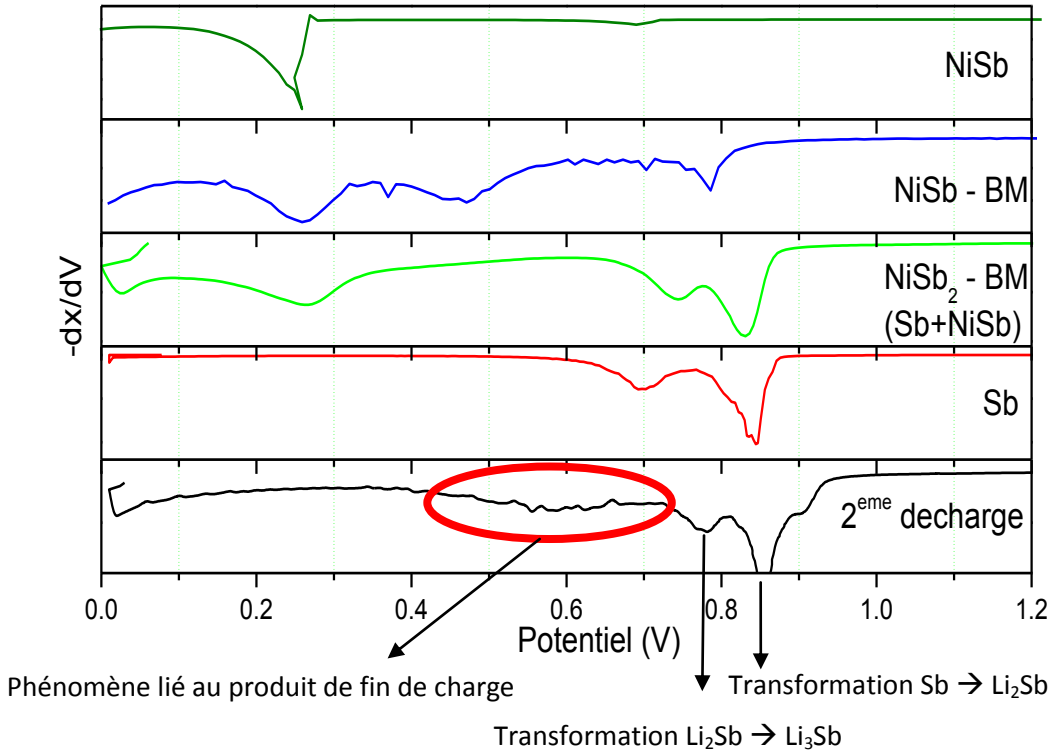


Figure 10 : Comparaison des dérivées des courbes galvanostatiques, enregistrées en décharge de différents mélanges.

iii. Spectroscopie Mössbauer ^{121}Sb ex-situ

L'étude en spectroscopie Mössbauer a été entreprise afin de confirmer les résultats obtenus en DRX *ex-situ* et *in-situ* et de compléter le mécanisme. Des coupures en potentiel ont été effectuées aux points clés de charge/décharge (figure 11), et les électrodes ont été prélevées pour analyser les phénomènes se produisant après chaque processus. La figure 12 présente les spectres Mössbauer ^{121}Sb de ces coupures au 1er cycle (décharge/charge). Le produit de départ comme vu au *chapitre 2 (p167)* est conforme aux données de la littérature (figure 12A). Précédemment, pour l'électrode déchargée à 0.47V (≈ 1Li), les analyses en DRX montraient une petite insertion de lithium dans $NiSb_2$, qui n'est pas détectable par spectroscopie Mössbauer (figure 12B) [251]. Pour les échantillons suivants (Figure 12C-D), la contribution de Li_3Sb augmente et celle de $NiSb_2$ diminue. En fin de décharge (Figure 12E), le

matériau Li_3Sb est très majoritaire (82%). Quel que soit l'échantillon analysé, on retrouve une contribution de l'ordre de 10% d'oxyde Sb_2O_5.

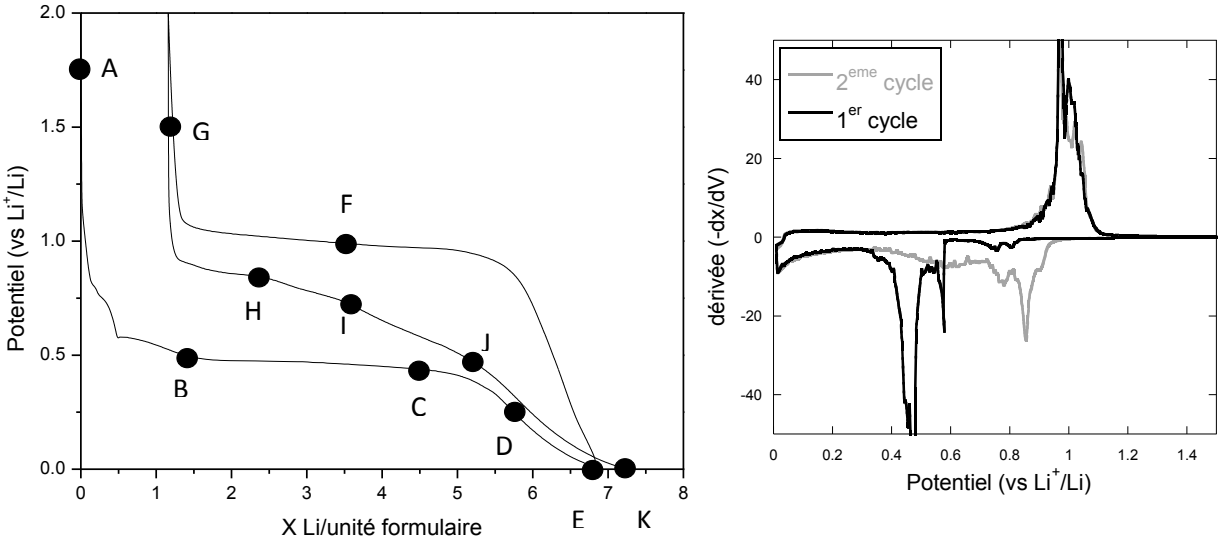


Figure 11 : Courbe de cyclage et de dérivée de $NiSb_2$ avec les différentes coupures en potentiel, où ont été effectuées les analyses en spectroscopie Mössbauer.

Ces résultats, ajoutés aux analyses par DRX, permettent de proposer le mécanisme suivant lors de la première décharge:

$$m\text{-}NiSb_2 + 0.5\ Li \rightarrow m\text{-}Li_{0.5}NiSb_2$$

$$m\text{-}Li_{0.5}NiSb_2 + 6\ Li \rightarrow 2\ Li_3Sb + Ni° \text{ (non caractérisé)…+ } (\varepsilon\ NiSb_2)$$

Lors de la charge, deux coupures ont été effectuées. La coupure (Figure 12F) à 0.99V, est constituée de 46% de Li_3Sb et on constate l'apparition de deux nouvelles contributions, de paramètres hyperfins δ=−3.25mm.s^{-1}, eQVzz= 3.20mm.s^{-1} attribuable à Sb [252]et δ=−1.06mm.s^{-1}, eQVzz= 7.22mm.s^{-1}. Cette dernière contribution est plus difficile à attribuer car elle ne correspond à aucune phase décrite dans la littérature relative aux données Mössbauer. Les paramètres hyperfins sont éloignés de ceux du matériau de départ $NiSb_2$ (δ=−1.65mm.s^{-1}, eQVzz= 6.37mm.s^{-1}) et de ceux de NiSb (δ=−0.22mm.s^{-1}, eQVzz= 5.74mm.s^{-1}) [156]. En fin de charge (Figure 12G), la contribution de Li_3Sb disparait quasiment et la contribution de la phase inconnue devient majoritaire (62%) aux cotés de Sb (32%). Les paramètres hyperfins de la phase $NiSb_2$ "haute pression" ne sont pas reportés dans la littérature, en revanche la structure cristallographique y est décrite [208]. La forme haute pression est une structure intermédiaire entre la phase marcassite et pyrite (plus compacte). Des études Mössbauer (^{121}Sb) entreprises antérieurement sur les composés de structures pyrite ou marcassite montrent une corrélation entre l'éclatement quadripolaire et la

déformation de la symétrie tétraédrique autour de l'atome d'antimoine [237]. La structure $NiSb_2$ haute pression est plus distordue que son homologue marcassite avec un angle de distorsion (Sb-Ni-Sb) assez important. L'éclatement quadripolaire en fin de charge (eQVzz= 7.59mm.s^{-1}) est plus grand que celui du matériau de départ m-$NiSb_2$ (eQVzz= 6.37mm.s^{-1}), ce qui pourrait être corrélé avec l'augmentation de l'angle de distorsion entre 83.3° et 98.6°. Le matériau formé en fin de charge est donc probablement une phase $NiSb_{2-x}$ (légèrement sous stœchiométrique en Sb) désordonnée, proche de la forme "haute pression" de la littérature.

L'équation de la réaction d'oxydation, même si elle est incomplète, est la suivante:

$$2\ Li_3Sb + Ni + (\varepsilon m\text{-}NiSb_2) - Li \rightarrow 2/3\ "HP\text{-}NiSb_{2-x}" + 1/3\ Sb$$

Les spectres Mössbauer des échantillons (figure 13H) et (figure 13I), prélevés respectivement à 0.85V et 0.71V en deuxième décharge montrent d'abord une décroissance de la contribution de Sb au bénéfice d'une nouvelle contribution identifiée comme étant Li_2Sb (δ=0.47 mm.s^{-1}, 3% et 35% de contribution relative) [167] puis Li_3Sb lors de la deuxième partie de décharge. La contribution de $NiSb_{2-x}$-HP semble inchangée (environ 56%) sur la première partie de la 2eme décharge puis diminue nettement à plus bas potentiel, conjointement à la diminution de Li_2Sb. Notons que l'intermédiaire réactionnel Li_2Sb n'est pas détecté en DRX, probablement à cause du caractère amorphe de cette phase.

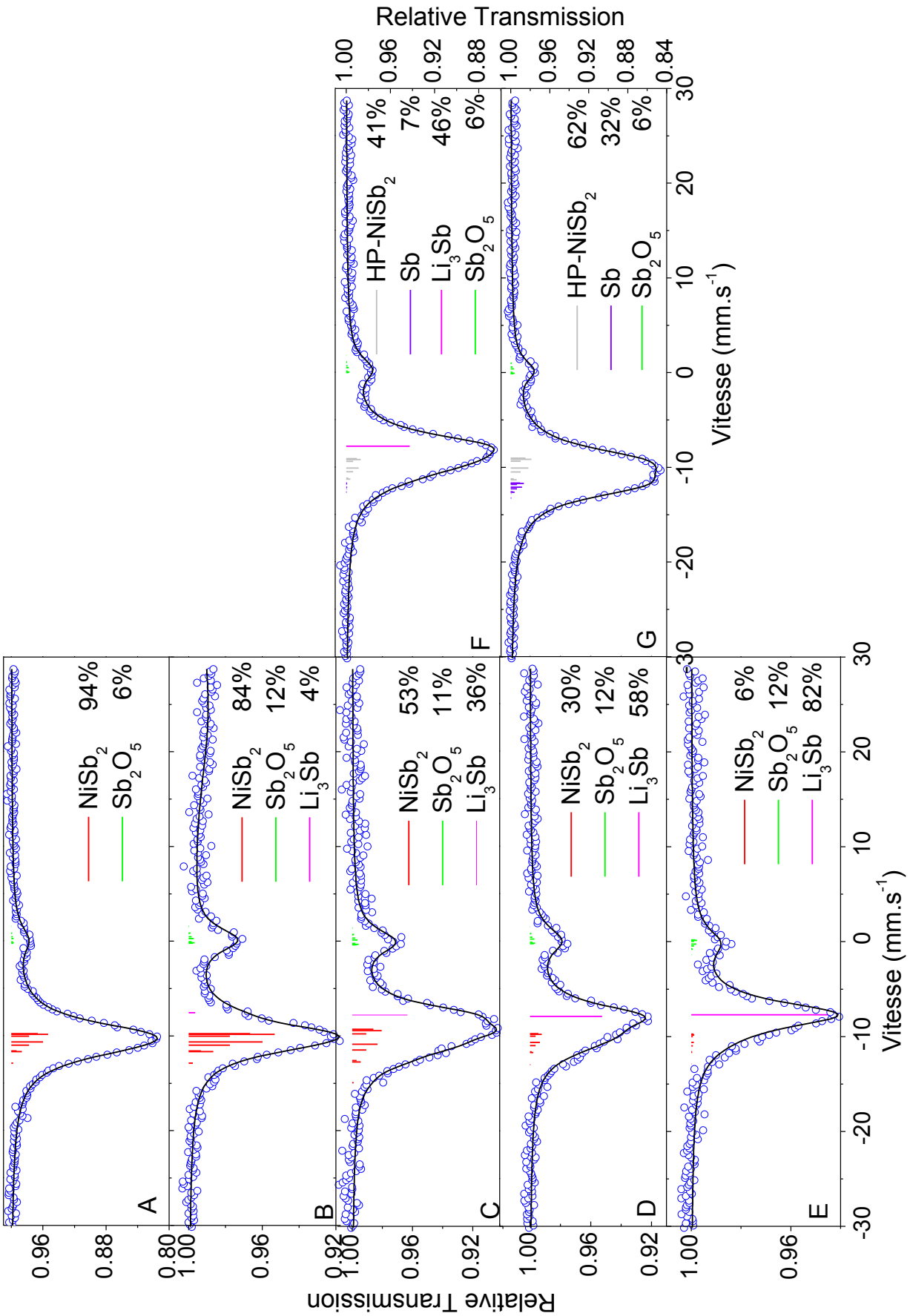


Figure 12 : Spectre Mössbauer ^{121}Sb du compose $NiSb_2$/Li pour le matériau de départ et pour les différentes coupures le long du 1er cycle [253].

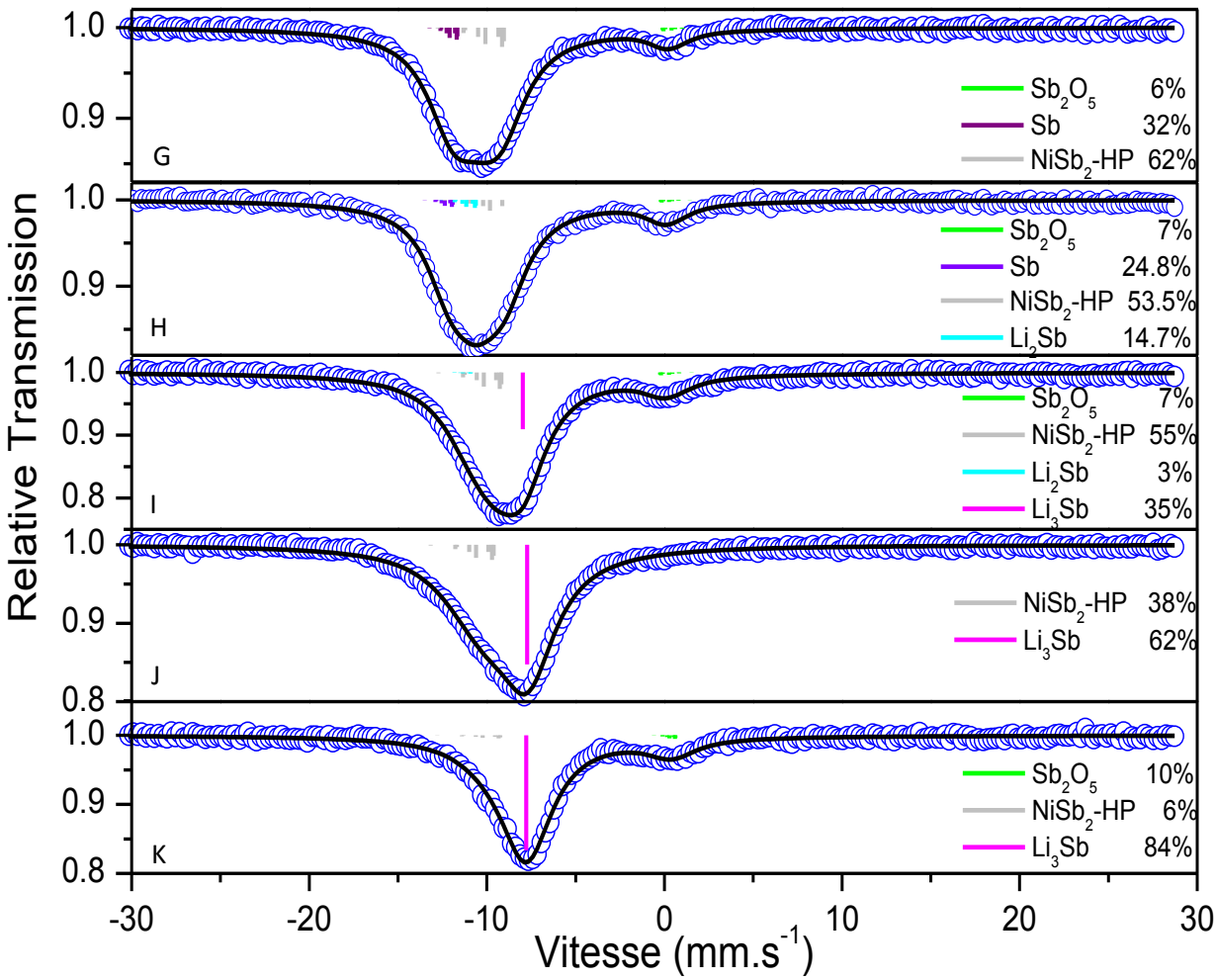


Figure 13 : Spectre Mössbauer ^{121}Sb du compose $NiSb_2$/Li pour les différentes coupures le long de la 2eme décharge [254].

La première étape du mécanisme de la 2eme décharge peut se résumer par l'équation suivante :

$$Sb + 2\,Li \rightarrow Li_2Sb$$

En fin de décharge, la phase Li_3Sb est majoritaire, et la phase $NiSb_{2-x}$-HP est résiduelle. Les derniers processus de cette 2eme décharge peuvent être résumés de la manière suivante :

$$Li_2Sb + 1\,Li \rightarrow Li_3Sb$$

$$"NiSb_{2-x}\text{-}HP" + 3\,Li \rightarrow Li_3Sb + Ni°$$

L'ensemble des paramètres hyperfins de chaque échantillon est résumé dans le tableau 2.

Echantillon	Li dans $NiSb_2$	δ (mm s^{-1})	eQVzz (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	C (%)	Identification
			1ere décharge			
A	0 (2.84 V)	-1.65 (2) 8.84 (0)	6.37 (9) -3.70 (0)	1.79 (6) 1.79 (6)	94 (3) 6 (3)	$NiSb_2$ Sb_2O_5
B	1.02 (0.47 V)	-1.54 (2) 1.17 (1) 8.85 (0)	6.35 (2) - -3.60 (0)	1.60 (5) 1.60 (5) 1.60 (5)	84 (2) 4 (2) 12 (2)	$NiSb_2$ Li_3Sb Sb_2O_5
C	5.06 (0.35 V)	-1.58 (3) 1.15 (5) 8.75 (0)	6.44 (4) - -3.60 (1)	1.75 (5) 1.32 (5) 1.32 (5)	54 (2) 35 (2) 11 (2)	$NiSb_2$ Li_3Sb Sb_2O_5
D	6.1 (0.2V)	-1.55 (1) -1.14 (4) 8.75 (0)	6.40(2) - -3.60 (0)	1.75 (5) 1.32 (5) 1.32 (5)	30 (2) 58 (1) 12 (3)	$NiSb_2$ Li_3Sb Sb_2O_5
E	6.85 (0.0 V)	-1.65 (1) -7,70 (2) 0,17 (8)	6.40 (2) - -3.70 (0)	1.79 (4) 1.79 (4) 1.79 (4)	6(5) 82 (5) 12 (1)	$NiSb_2$ Li_3Sb Sb_2O_5
			1ere charge			
F	3.51 (0.99 V)	-1.06 (6) -3.25 (1) 1.02 (2) 9.09 (3)	7.22 (1) 3.20 (3) - -3.70 (0)	1.70 (2) 1.45 (2) 1.30 (2) 1.55 (2)	36 (5) 4 (2) 53 (3) 7 (3)	$NiSb_2$-HP Sb Li_3Sb Sb_2O_5
G	1.69 (1.2 V)	-3.25 (2) -1.06 (1) 8.98 (0)	3.20 (4) 7.59 (3) -3.72 (0)	1.45 (5) 1.77 (7) 0.83 (3)	32 (3) 62 (3) 6 (3)	Sb $NiSb_2$-HP Sb_2O_5
			2eme décharge			
H	1.56 (0.85 V)	8.84 (0) -0.95 (1) 0.47 (2) -3.24 (2)	-3.38 (5) 7.20 (1) - 3.25 (1)	1.33 (7) 1.33 (7) 1.33 (7) 1.33 (7)	9 (2) 57 (4) 3 (1) 31 (2)	Sb_2O_5 $NiSb_2$-HP Li_2Sb Sb
I	3.48 (0.71 V)	8.83 (0) -1.06 (4) 0.44 (1) -3.25 (3)	-3.45 (2) 7.14 (4) - 3.23(1)	1.28 (8) 1.28 (8) 1.28 (8) 1.28 (8)	8 (1) 55 (2) 35 (5) 2 (2)	Sb_2O_5 $NiSb_2$-HP Li_2Sb Sb
J	4.75 (0.52 V)	-1.09 (2) 1.01 (4)	7.21 (6) -	1.42 (2) 1.42 (2)	38 (3) 62 (2)	$NiSb_2$-HP Li_3Sb
K	7 (0.0V)	8.83 (0) -1.05 (5) -0.94 (3)	-3.29 (3) 7.21 (1) -	1.39 (2) 1.39 (2) 1.39 (2)	6 (1) 10 (1) 84 (3)	Sb_2O_5 $NiSb_2$-HP Li_3Sb

Tableau 2 : Paramètres Mössbauer de ^{121}Sb des spectres enregistrés à 4K (T° de l'Hélium) pour la phase $NiSb_2$ et les différentes coupures en potentiel; δ : déplacement isomérique (donné par rapport à la référence InSb (δ=-8.72mm.s^{-1} par rapport à la source $Ba^{121m}SnO_3$), eQzz : éclatement quadripolaire, Γ :largeur à mi-hauteur, C.R. : contribution relative)

iv. Mesures acoustiques

Dans le domaine du stockage de l'énergie, l'Emission Acoustique (EA) a déjà fait l'objet d'études dans le cadre du stockage d'énergie. Les études rapportées dans la littérature ont trait à l'étude des mécanismes d'insertion des ions durant la charge/décharge, mettant en évidence la sensibilité de la technique aux phénomènes d'insertion/désinsertion des ions dans les matériaux d'électrode de batterie Li-ion, mais aussi aux phénomènes de "broyage" électrochimique et mécanique des électrodes [255-259].

Notre partenaire (Euro Physical Acoutics) dans le cadre de cette étude, a montré la potentialité de la technique d'EA pour étudier les mécanismes électrochimiques qui entrent en jeu durant les cycles de charge/décharge de systèmes de batteries. Plus précisément, une première étude a été réalisée en partenariat entre l'Institut Polytechnique de Grenoble (ENSEEG – LEPMI) et Euro Physical Acoustics, pour "suivre en temps réel l'expansion des électrodes positives en graphite durant la première décharge par la technique d'Emission Acoustique" [260]. La seconde étude concerne les travaux de thèse de Mélanie Alias [261], qui a montré durant son doctorat que la technique d'EA permettait de suivre en temps réel les phénomènes électrochimiques lors de l'insertion / extraction du lithium. La méthode d'EA a dévoilé des stades clés pour la réorganisation de l'électrode lors des changements volumiques.

L'activité d'EA cumulée ne présente pas de variations significatives le long des cycles de décharge/charge de $NiSb_2$. Il a donc été entrepris de raisonner sur l'énergie d'EA cumulée.
Lors de la première décharge, nous avons isolé en électrochimie deux processus majeurs, tout d'abord la formation d'une phase intermédiaire de type Li_xNiSb_2 avec une expansion volumique de 2% par rapport au produit de départ, puis la conversion de cette phase en Li_3Sb et nanoparticules de nickel. L'énergie d'EA (figure 14) augmente de manière constante tout au long de la décharge ce qui peut indiquer des modifications structurales tout au long du cycle. On observe cependant une importante augmentation de l'énergie d'EA sur le plateau de conversion. Il est intéressant de noter que ce processus (saut d'énergie d'EA à t = 25 000 s) est décalé par rapport au moment de réaction en électrochimie (courbe dérivée) (figure 14). Ce décalage peut être interprété comme le passage par un seuil d'énergie nécessaire pour être capté par l'EA.

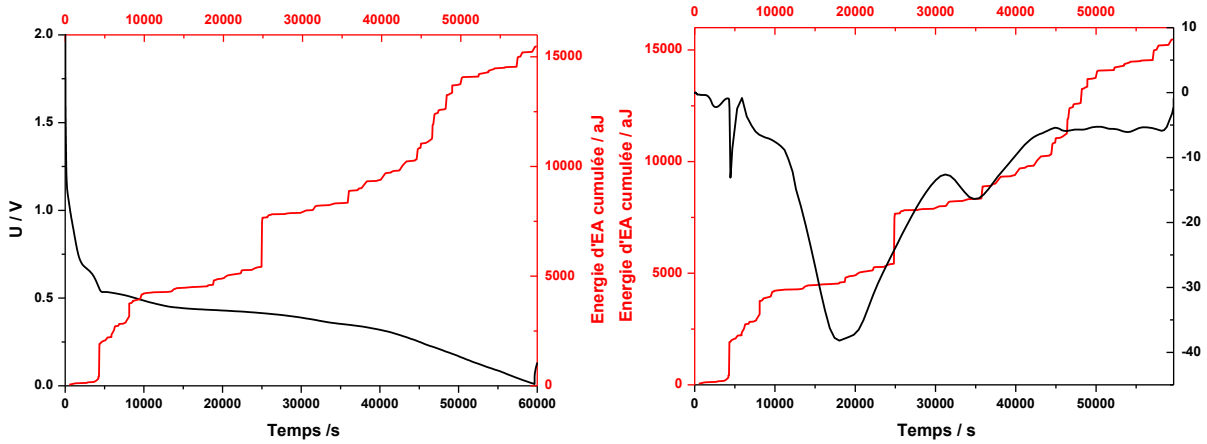


Figure 14 : Energie acoustique cumulée lors de la première décharge comparée à la courbe galvanostatique (à gauche) et dérivée à droite.

En charge, on remarque un brusque changement d'énergie d'EA, toujours décalé par rapport aux phénomènes observés en électrochimie. Ce brusque changement intervient lors de la transformation de Li_3Sb en Sb et $NiSb_{2-x}$-HP. Si l'on compare les variations d'énergie entre la décharge et la charge, on observe des énergies bien plus faibles en charge, ce qui pourrait signifier qu'en fin de décharge, le mélange est amorphe et que les modifications structurales sont plus difficilement décelables. On voit également un processus en tout début de charge (figure 15) alors qu'on ne note aucun phénomène particulier en électrochimie. Ceci semble indiquer la complémentarité des techniques permettant ainsi dans ce cas là de déceler des processus non détectables en électrochimie.

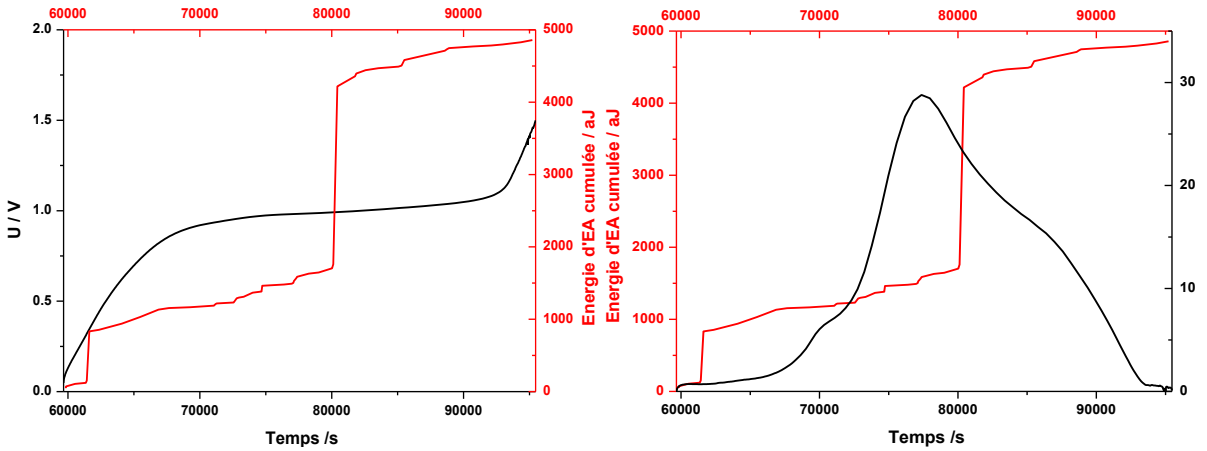


Figure 15 : Energie acoustique cumulée lors de la première charge comparée à la courbe galvanostatique (à gauche) et dérivée à droite.

En deuxième décharge (figure 16), les réactions Sb → Li_2Sb → Li_3Sb ainsi que $NiSb_{2-x}$-HP → Li_3Sb ont été précédemment identifiées. Sur la courbe d'énergie d'EA cumulée, on note deux changements de pentes importants qui pourraient correspondre à la formation des alliages

Li_xSb puis la transformation de "$NiSb_{2-x}$-HP" en Li_3Sb. Ces mesures acoustiques en deuxième décharge sont complètement différentes de celles observées lors de la première décharge, et exactement les mêmes que celles observées dans les décharges suivantes (figure 18), ce qui corrobore les analyses entreprises jusqu'à maintenant et valide cette technique de caractérisation. Les variations d'énergies d'EA sont de plus en plus faibles au cours des cycles indiquant qu'au fur et à mesure du cyclage, l'électrode devient de plus en plus amorphe et désordonnée.

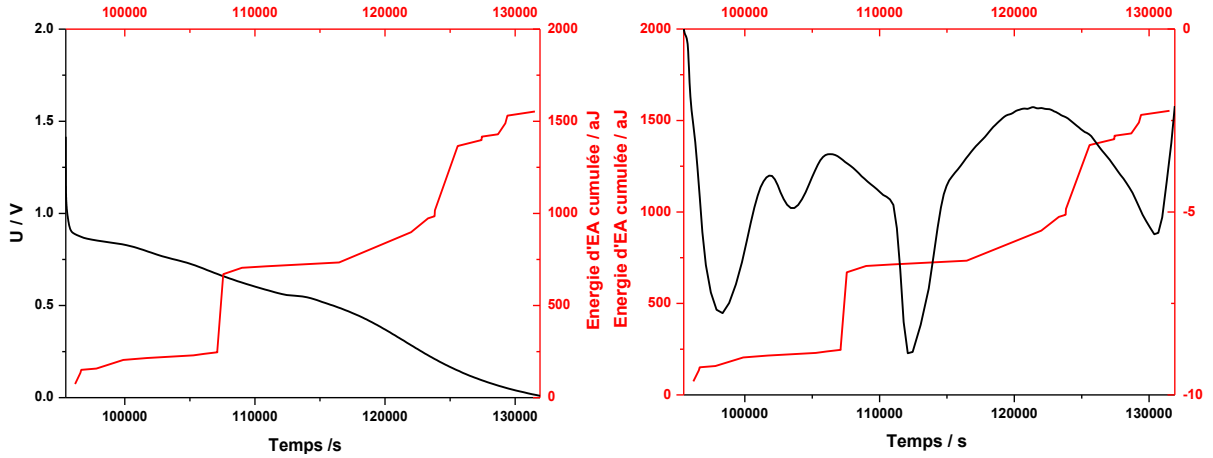


Figure 16 : Energie acoustique cumulée lors de la deuxième décharge comparée à la courbe galvanostatique (à gauche) et dérivée à droite.

En deuxième charge (figure 17), les phénomènes sont bien moins marqués que pour la première. Nous n'assistons pas à un saut brusque d'énergie mais plutôt à une montée croissante de cette énergie. Le premier saut est toujours visible, le deuxième en revanche semble beaucoup moins intense, ceci confirme une fois encore que le mélange au sein de l'électrode une fois amorphe ne transmet pas aussi bien son énergie que lors du premier cycle.

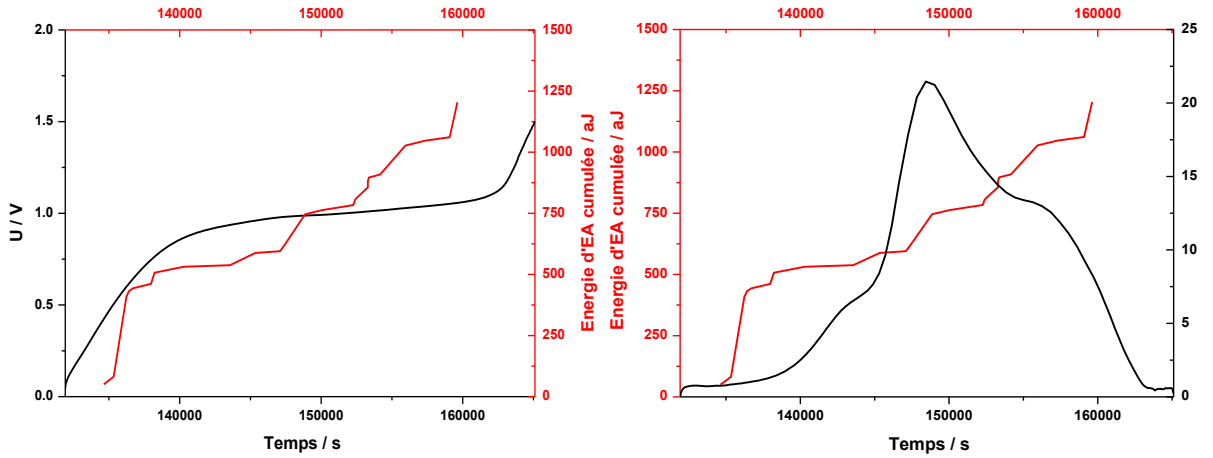


Figure 17 : Energie acoustique cumulée lors de la deuxième charge comparée à la courbe galvanostatique (à gauche) et dérivée à droite.

La troisième décharge (figure 18) est similaire à la deuxième décharge tant au niveau des phénomènes et de leur position que de la quantité d'énergie d'EA délivrée par chaque processus. Une énergie plus faible indique que le mélange s'amorphise un peu plus à chaque cycle.

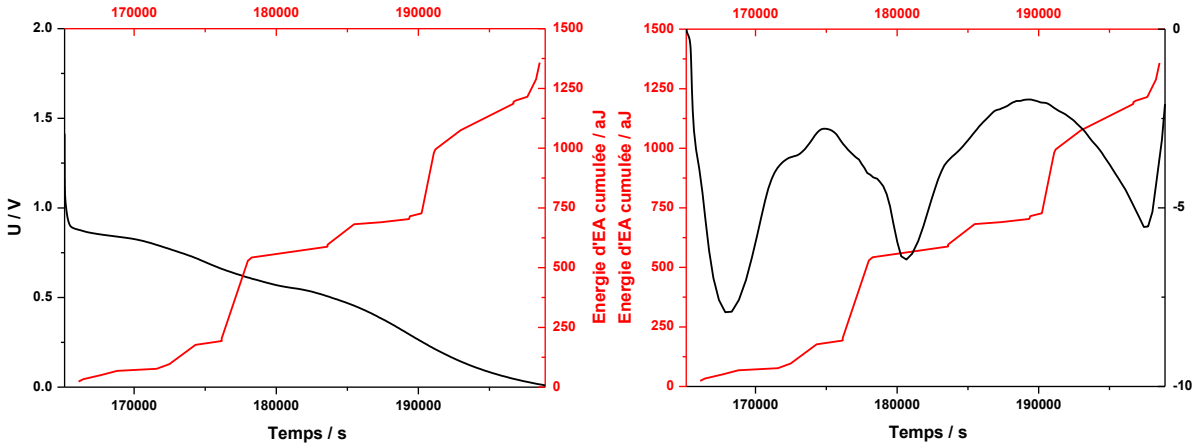


Figure 18 : Energie acoustique cumulée lors de la troisième décharge comparée à la courbe galvanostatique (à gauche) et dérivée à droite.

L'utilisation de la technique d'EA est nouvelle dans le domaine des batteries et surtout sur les matériaux intermétalliques. Le décalage entre les processus observés en électrochimie et les sauts d'énergie enregistrés en EA restent encore inexpliqués mais peuvent provenir d'un seuil d'énergie d'EA à franchir avant la détection des ondes acoustiques. Certains phénomènes ne semblent pas visibles en électrochimie et provoquent des sauts d'énergies d'EA lors de mesures acoustiques indiquant l'apport de cette technique à l'électrochimie.

2- *Le composé $NiSb_2$ (mécanosynthèse)*

Nous avons vu lors du chapitre précédent que des essais en mécanosynthèse avaient été entrepris sans succès pour obtenir le composé $NiSb_2$. A chaque tentative, un mélange de NiSb/Sb a été obtenu dans les proportions suivantes : 80%, 20% respectivement. Il nous a paru néanmoins intéressant de tester électrochimiquement ce mélange afin:

- De comparer les courbes électrochimiques avec celle de m-$NiSb_2$ (puisque l'électrode de départ est de même composition chimique)
- De comparer la première décharge de ce mélange avec la seconde décharge de m-$NiSb_2$.

Différents régimes de cyclage (figure 19) ont été testés sur ce mélange. Les résultats montrent que le meilleur régime est C/3, permettant d'atteindre 480 mAh.g^{-1} en première décharge ce qui correspond à une insertion au delà de 6.5 lithium. En charge on constate une forte perte irréversible de 2 lithium (180 mAh.g^{-1}) au premier cycle.

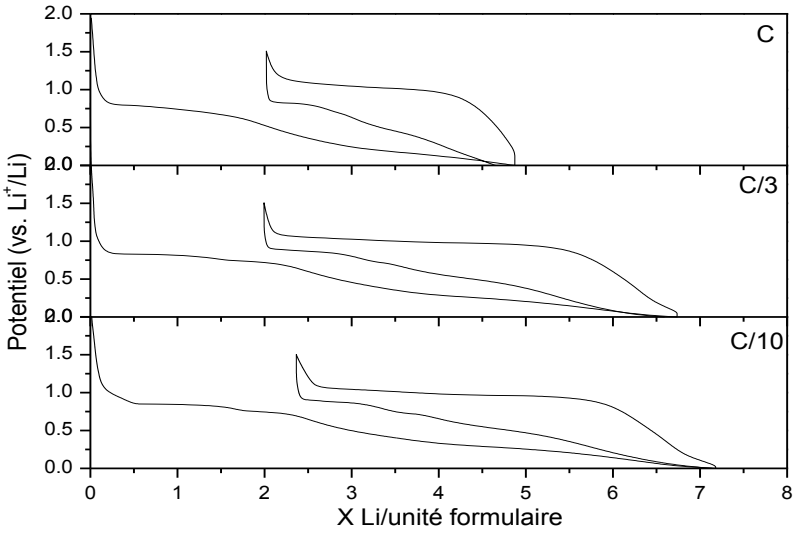


Figure 19 : Courbes galvanostatiques à différents régimes obtenues pour le composé $NiSb_2$-BM3 (NiSb+Sb) obtenu par mécanosynthèse

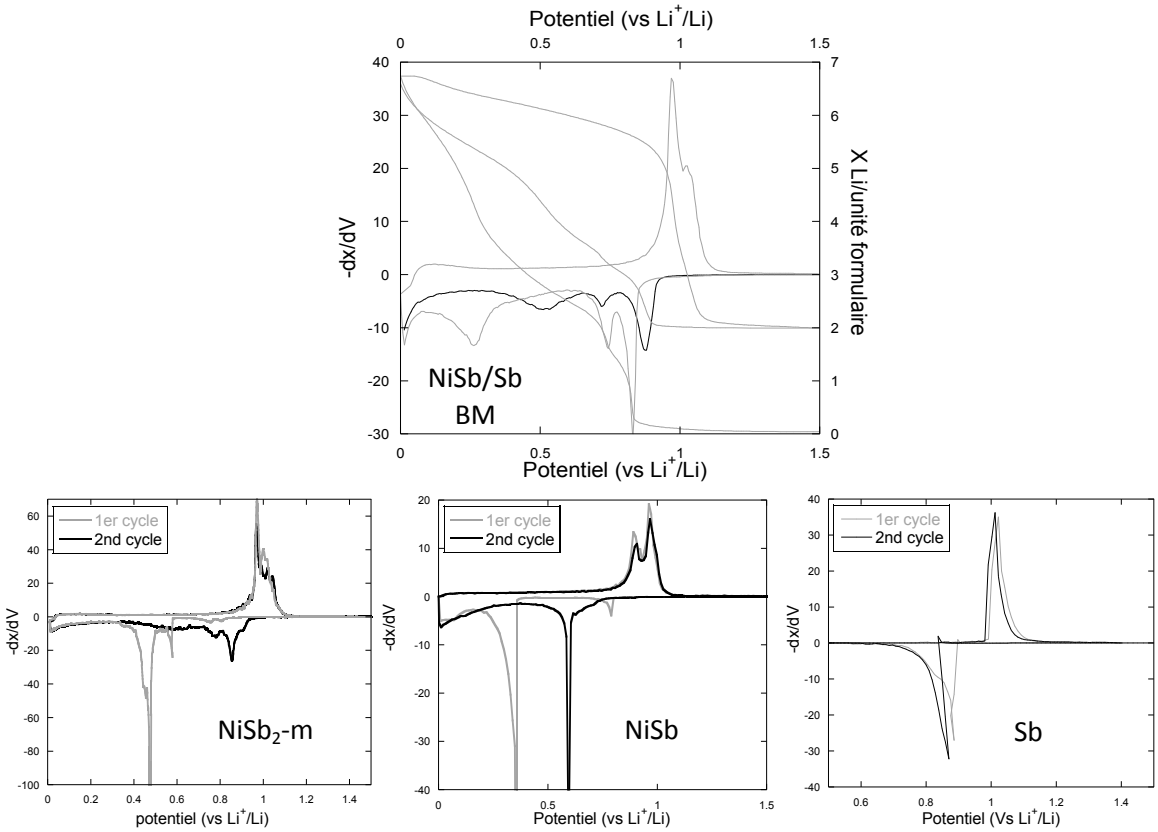


Figure 20 : Courbe dérivée –dx/dV du produit $NiSb_2$-BM (mélange NiSb+Sb) obtenu en mécanosynthèse pour les deux premiers cycles de décharge/charge (en haut), courbe dérivée de $NiSb_2$-HT (à gauche), de NiSb (milieu) et de Sb (à droite).

On observe (figure20) :

- En première décharge, la confirmation de l'analyse DRX, que le résultat de la mécanosynthèse est un mélange NiSb+Sb, puisque les 2 pics à 0.8V et 0.7V sont caractéristiques de Sb → Li_2Sb → Li_3Sb [187]

  Et un pic de dérivée à 0.35V caractéristique de NiSb + Li → Li_3Sb [156]
- Les phénomènes d'oxydation en charge semblent identiques à ceux de m-$NiSb_2$
- La seconde décharge apparait être identique à celle de $NiSb_2$ –m avec les deux pics caractéristiques de la formation des alliages Li_2Sb puis Li_3Sb et surtout ce pic très large de 0.6V à 0.4V que nous avons précédemment attribué à $NiSb_2$-HP.

Cette analyse confirme que le mélange obtenu en fin de charge pour m-$NiSb_2$ n'est pas NiSb+Sb mais bien $NiSb_{2-x}$/Sb et par contre que le mécanisme, une fois la première décharge effectuée, est identique à partir de m-$NiSb_2$ ou du mélange NiSb+Sb. Notons pourtant que la cyclabilité est meilleure pour l'électrode $NiSb_2$/Li que pour le mélange NiSb+Sb/Li ce qui laisse supposer que les interfaces créées ne sont pas équivalentes dans les deux cas.

3- Le composé $FeSb_2$ (haute température)

3.1- Propriétés électrochimiques

i. Courbes de cyclages

Les courbes U(x) galvanostatiques présentées figure 21 utilisent $FeSb_2$ préparé par voie céramique. Différents régimes de décharge/charge (C, C/3, C/10 et C/20) ont été mesurés et les meilleures performances électrochimiques sont obtenues pour le régime C/10. A ce régime, 6 lithium par unité formulaire réagissent durant la première décharge, et en charge, 4.5 lithium sont extraits conduisant à une capacité réversible de 420 $mAh.g^{-1}$ (3500 $mAh.cm^{-3}$) pendant 10 cycles. Au delà du dixième cycle, la capacité décroit rapidement pour n'atteindre que 130 $mAh.g^{-1}$ au 30^{eme} cycle. Afin d'évaluer l'impact du deuxième (figure 22, B) phénomène sur la réversibilité, un cyclage sur une fenêtre de potentiel restreinte (2V-0.45 V) a été effectué (figure 21). Dans ce cas, la perte en capacité est de 13% c'est à dire de 10% si l'on tient compte de la contribution induite par le carbone et la capacité est maintenue pendant quinze cycles à environ 280 $mAh.g^{-1}$ avant de s'effondrer et n'être plus que de 90 $mAh.g^{-1}$ au 30^{eme} cycle.

En première décharge un épaulement apparait entre 0.85V et 0.65V, équivalent à l'insertion de 0.5 lithium, et d'autant plus marqué que le régime est lent, attribué à la formation de la SEI (figure 21) [188]. La courbe galvanostatique présente deux plateaux bien distincts à 0.62V et 0.33V. Le premier correspond à la réaction de plus de 4 lithium et le pic correspondant sur la courbe de dérivée (figure 22A), est fin et intense indiquant un phénomène biphasé. Le deuxième plateau à 0.4V correspond à la réaction de 1.5 lithium supplémentaire et est représenté par le pic B sur la courbe dérivée (figure 22B). En charge, un double processus B' et A' apparait entre 0.9V et 1.1V clairement visible sur la courbe de dérivée (figure 22 (B' et A')). Le profil le long de la 2^{eme} décharge est très différent avec un pic très intense centré à 0.87V et deux autres processus centrés à 0.9V et 0.84V (A'' figure 22) et un pic fin et intense à 0.78V (B''). En régime rapide de C, le nombre de lithium inséré par unité formulaire diminue par rapport aux autres régimes (jusqu'à C/10) en revanche la capacité irréversible reste inchangée. Pour le régime C/3, on observe la même courbe galvanostatique que celle obtenue en régime C/10, avec une plus faible insertion de lithium. Enfin, en régime C/20, on note une augmentation de la capacité irréversible, et une augmentation du nombre de lithium inséré. Tous les régimes montrent des cycles reproductibles mais souffrent d'une perte rapide de capacité, même en C/10 avec coupure en potentiel.

Les courbes dérivées de la figure 22 mettent clairement en évidence que la coupure à 0.5V supprimant le processus B, supprime également le processus B' en charge et B'' en deuxième décharge.

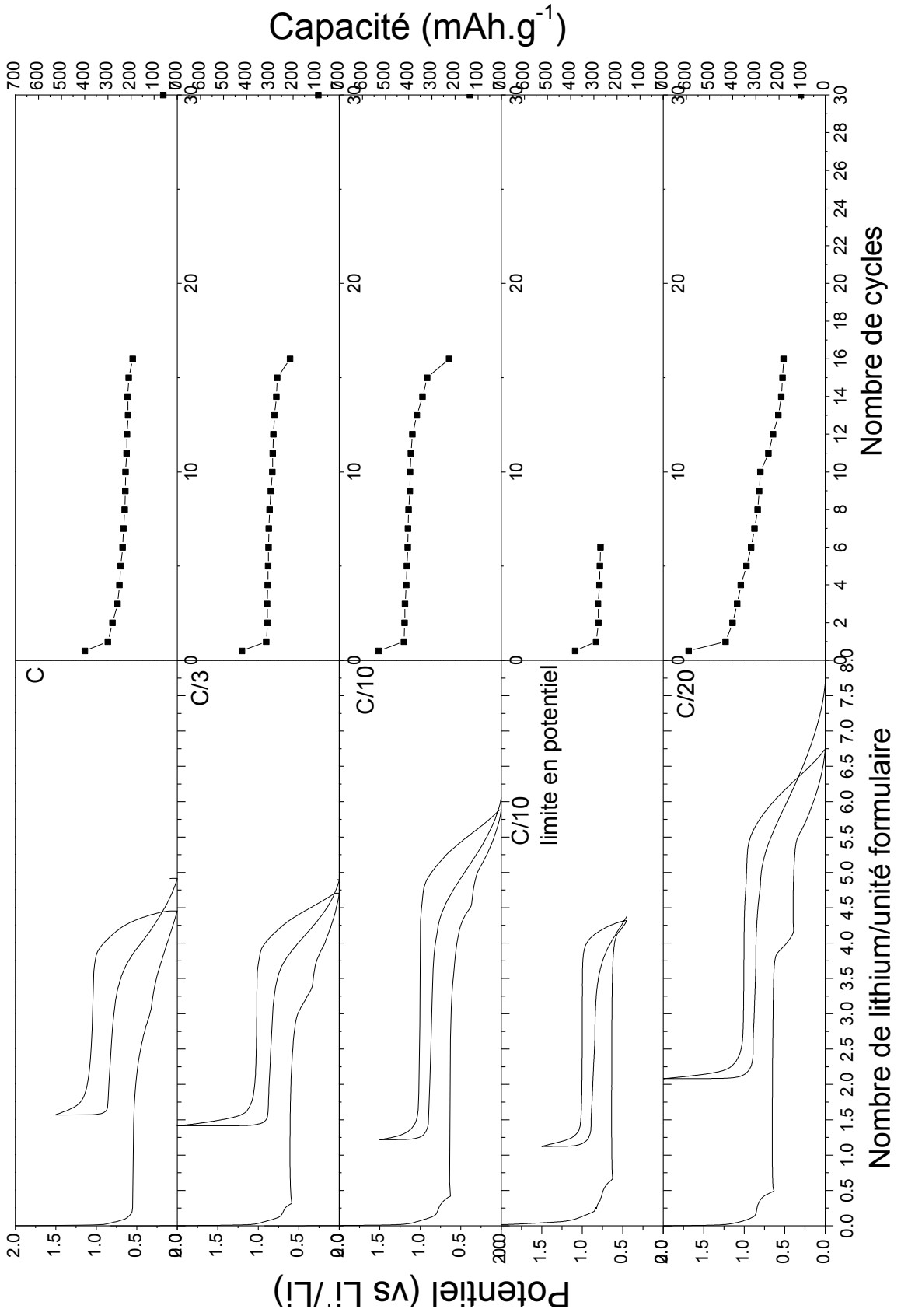


Figure 21 : Courbe galvanostatique d'une cellule de Swagelok utilisant comme électrode positive la phase $FeSb_2$ à différents régimes avec tenue en capacité correspondante.

	Processus dans la fenêtre 0V-2V				Capacité (mAh.g^{-1}) / (mAh.cm^{-3})					
	Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1er cycle		Perte au 1er cycle (%)		Capacité au 10eme cycle	
$FeSb_2$-HT	A	0.64V	-	-	C/20	C/10	C/20	C/10	C/20	C/10
	B	0.39V	-	-	430/ 3440	425/ 3400	28	19	285/ 2280	395/ 3160
	C	-	0.96V	-						
	D	-	1V	-						
	E	-	-	0.89V						
	F	-	-	0.85V						
	G	-	-	0.79V						

	Processus dans la fenêtre 0V-2V				Capacité (mAh.g^{-1}) / (mAh.cm^{-3})					
	Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1er cycle		Perte au 1er cycle (%)		Capacité au 10eme cycle	
$FeSb_2$-BM	A	0.72V	-	-	C/20	C/10	C/20	C/10	C/20	C/10
	B	0.56V	-	-	-	640/ 5000	-	25	-	-
	C	-	1V	-						
	D	-	-	0.9V						
	E	-	-	0.85V						
	F	-	-	0.76V						

	Processus dans la fenêtre 0.25V-2V				Capacité (mAh.g^{-1}) / (mAh.cm^{-3})					
	Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1er cycle		Perte au 1er cycle (%)		Capacité au 10eme cycle	
$FeSb_2$-HT	A	0.63V	-	-	C/20	C/10	C/20	C/10	C/20	C/10
	B	0.47V	-	-	-	295/ 2360	-	22	-	250/ 2000
	C	-	0.99V	-						
	D	-	-	0.89V						
	E	-	-	0.85V						

Tableau 3 : Capacité spécifique et processus électrochimique de la phase $FeSb_2$ en fonction du régime et de la fenêtre de potentiel

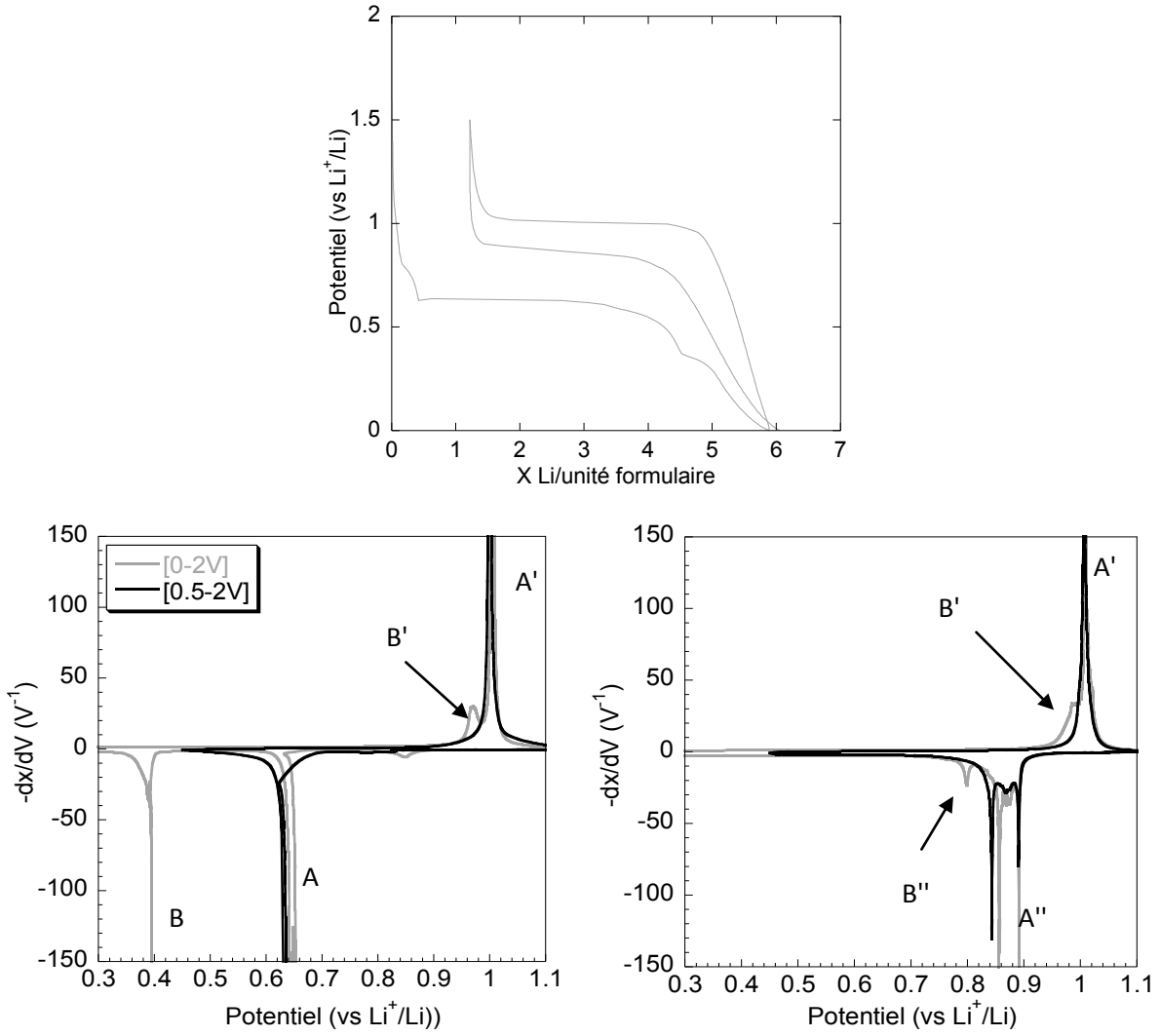


Figure 22 : Courbe de dérivée –dx/dU pour les deux premiers cycles de $FeSb_2$ avec deux fenêtres de potentiels différentes, avec à gauche le 1er cycle et à droite, le 2eme cycle.

ii. Courbe électrochimique en mode GITT

Les courbes galvanostatiques en mode GITT sont présentées sur la figure 23. Les mesures ont été effectuées en régime C/20 avec relaxation tous les 0.2 Li pendant 10h pour la fenêtre de potentiel [2V-0.4V] et régime C/10 avec relaxation tous les 0.2Li pendant 10h sur la fenêtre de potentiel [2V-0.01V]. Comme pour $NiSb_2$, on note sur les deux courbes une forte augmentation du potentiel relaxé pour le premier lithium inséré qui correspond non seulement à la réaction du carbone mais aussi à la formation de la SEI. Sur le plateau de potentiel à 0.6V, les variations de potentiel sont relativement faibles de l'ordre de 50 mV. Pour le dernier processus sur la fenêtre de potentiel [2V-0.01V] on constate une augmentation du potentiel entre OCV et CCV (120 mV).

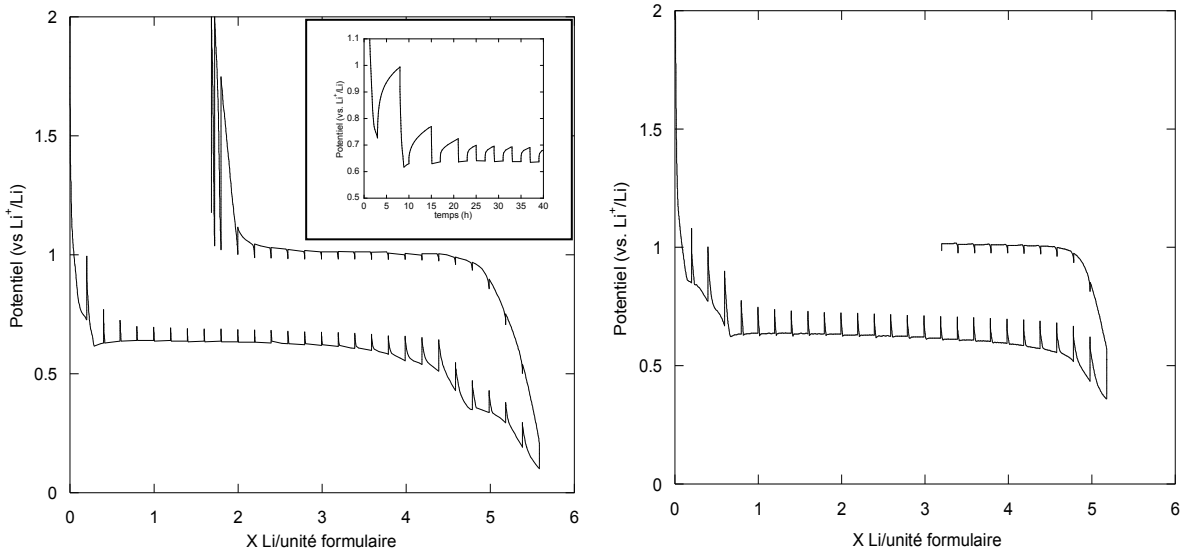


Figure 23 : Courbe galvanostatique en régime GITT (décharge/charge) d'une cellule Swagelok utilisant comme électrode positive la phase $FeSb_2$ à gauche [2V-0.01V] (régime C/20 et relaxation 10h) et à droite [2V-0.4V] (régime C/20 et relaxation 10h).

Lors de la charge et quelle que soit la fenêtre de potentiel, la différence entre OCV et CCV est de l'ordre de 50mV. Malgré les temps de relaxation relativement longs utilisés, les mesures GITT comme pour $NiSb_2$ montrent que le matériau n'atteint jamais l'équilibre thermodynamique (figure 23, insert).

Pour essayer d'atteindre l'équilibre thermodynamique une relaxation avec une pente dV/dt de l'ordre de 0.1mV a été entreprise en régime C/20 avec des mesures tous les 0.05Li ce qui correspond à l'insertion de 0.5Li en 120 jours. Les mesures sont par conséquence toujours en cours.

iii. Tenue en cyclage en changement de régime

La figure 24 montre la courbe galvanostatique de $FeSb_2$ avec changement de régime. Dix cycles ont été programmés en C/20, puis en C/10, puis C/3, puis C et enfin 3C. En régime C/20 la capacité chute drastiquement de 600 $mAh.g^{-1}$ à 200 $mAh.g^{-1}$, ensuite la tenue en capacité se stabilise à de très faibles valeurs inférieures à 100 $mAh.g^{-1}$.

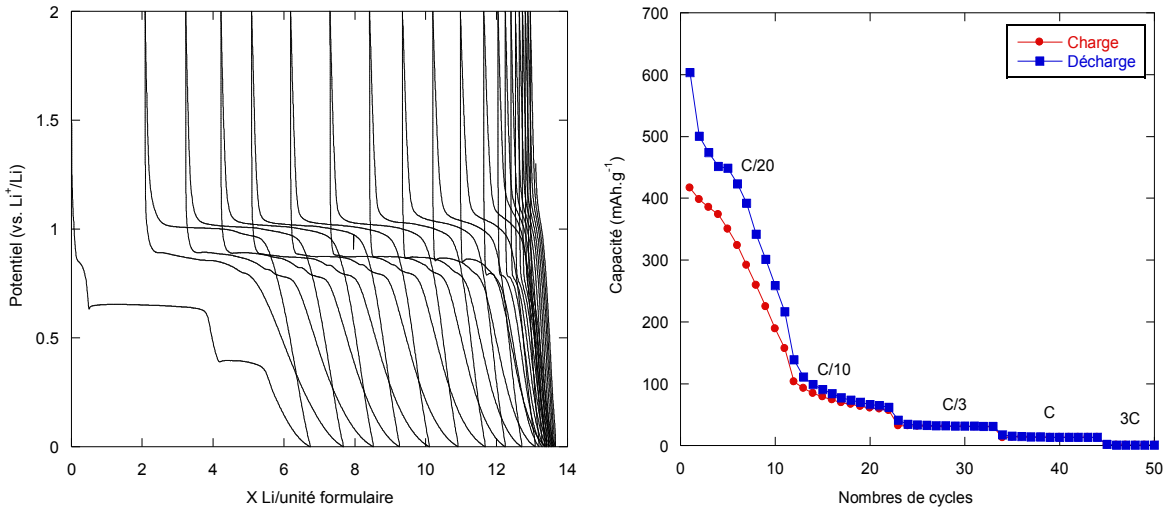


Figure 24 : Courbe galvanostatique (décharge/charge) d'une cellule Swagelok utilisant comme électrode positive la phase $FeSb_2$ à différents régimes avec tenue en capacité correspondante.

3.2- Analyse du mécanisme électrochimique

i. DRX in-situ

L'ensemble des diffractogrammes collectés in-situ est présenté figure 26-28-30. L'insertion du premier lithium, ne provoque pas de décalage des pics de diffraction de la phase $FeSb_2$ (figure 25). L'analyse des surfaces sous pics ne montre pas de modification avant x=0.7Li, confortant l'hypothèse que le premier phénomène sur la courbe galvanostatique correspond à la formation de la SEI.

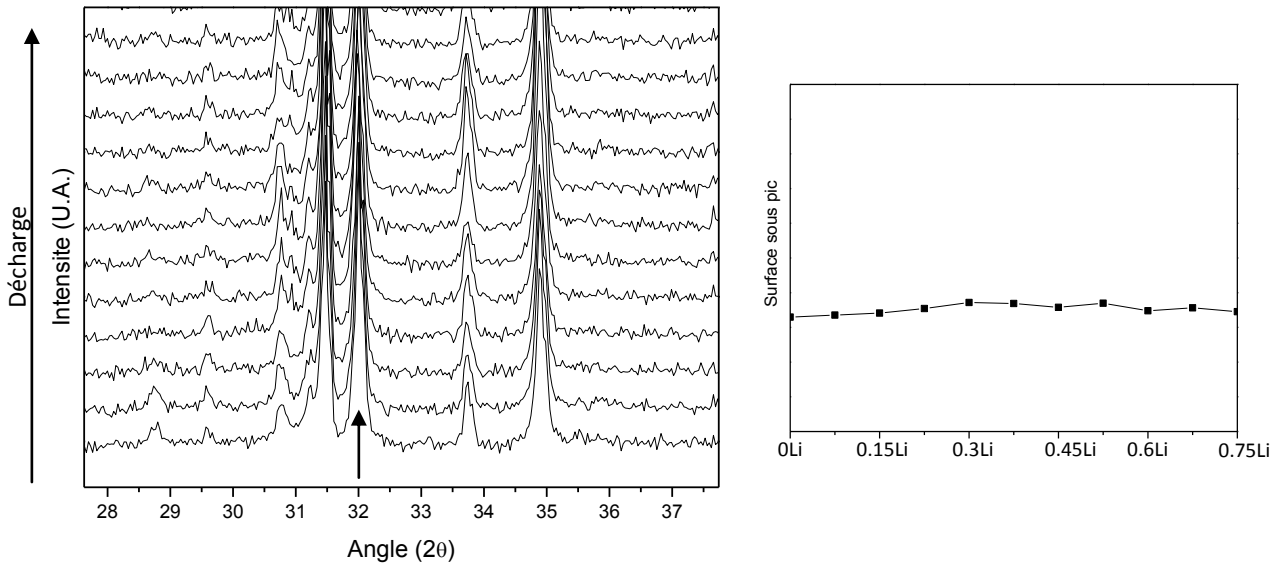


Figure 25 : Diffraction des RX *in-situ* pour l'insertion du premier lithium dans le composé $FeSb_2$ (à gauche), avec la surface sous pic du pic 111 du composé $FeSb_2$ (à droite).

Durant la suite de la décharge (figure 26), l'intensité des pics de diffraction de la phase $FeSb_2$ décroit, au profit de ceux d'une nouvelle phase. A environ 4 lithium, la phase $FeSb_2$ a totalement disparu et des pics relatifs à la nouvelle phase commencent à se décaler vers les bas angles indiquant ainsi une expansion volumique de cette phase (surface sous pics figure 27). Les positions des pics de diffraction sont répertoriées dans le tableau 4 et comparées à celle de Li_3Sb cfc (classiquement obtenu en fin de décharge pour les antimoniures).

	Li_3Sb cfc	Phase 1 (0Li-4Li)	Phase 2 (4Li-6Li)
Pics de diffractions (°2θ)	23.47	23.9	23.3
	27.08	27.7	27.0
	38.79	39.4	38.7
	45.78	45.9	45.85
	47.85	47.44	/
Paramètre de maille affiné (Å)	a= 6.572 Å	a_1= 6.28(2) Å	a_2= 6.56(1) Å
Volume (Å^3)	V=283.8 Å^3	V_1=247.67 Å^3	V_2=282.30 Å^3

Tableau 4 : Caractéristiques des phases rencontrées le long de la décharge en diffraction des RX *in-situ*.

A la fin de la décharge et comme pour $NiSb_2$, l'ensemble des pics de diffraction est indexé dans le groupe d'espace Fm3m avec une maille correspondant à Li_3Sb cubique. Notons que dans la littérature la phase Li_3Sb sous sa forme cubique n'est obtenue qu'à haute température (650°C) alors que la forme hexagonale (P63/mmc) est stable à température ambiante (*digramme d'équilibre de phase p 160*). La phase inconnue observée entre 0 et 4Li, peut être indexée dans le même groupe d'espace que Li_3Sb avec un paramètre de maille plus petit. Cette phase correspond probablement à une phase de type Li_3Sb avec des atomes de fer substituant quelques atomes de lithium. Aucune phase de ce type n'est décrite dans la littérature (mais dans la famille des phosphures, plusieurs phases métastables non connues, créées in-situ lors du cyclage de la batterie ont ainsi été mises en évidence, exemple : Li_2NiP_2 [262] ou Li_4FeP_4 [263]).

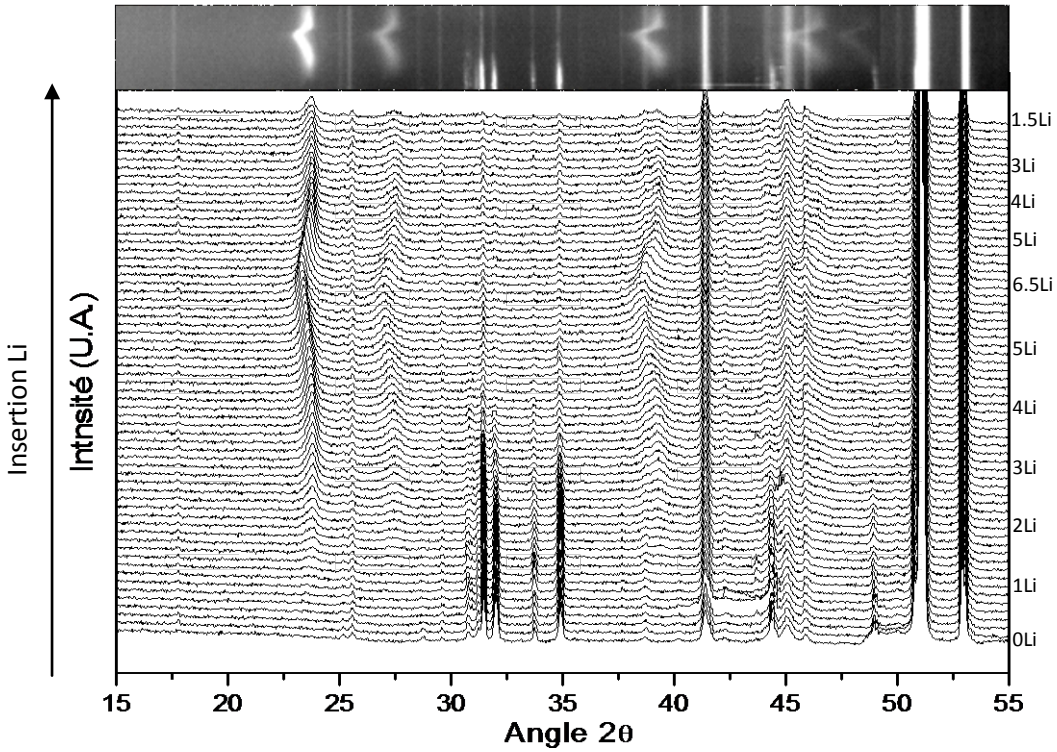


Figure 26 : Diffraction des RX *in-situ* pour le composé $FeSb_2$ durant le 1er cycle de décharge/charge.

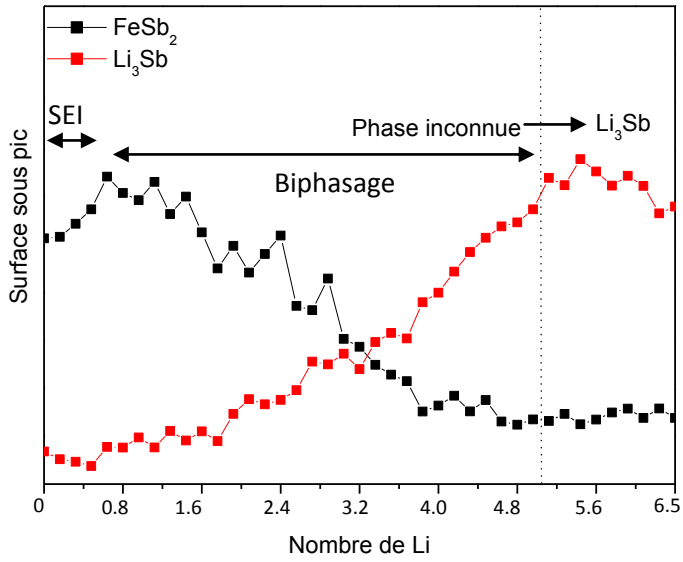


Figure 27 : Evolution des Surfaces sous pic pour la phase $FeSb_2$ et Li_3Sb le long de la décharge.

Si l'on suit la surface des pics de diffraction des phases en présence, on constate que de x=0 à 0.5, la surface du pic 111 de $FeSb_2$ ne diminue pas, en accord avec la croissance d'une couche de passivation. De x=0.5 à 4, ce pic diminue franchement et corrélativement le pic 111 de Bragg de la phase inconnue augmente. Un processus biphasé transforme $FeSb_2$ en une phase cfc de paramètre de maille affiné 6.28 Å. De x=4 à 6.5, la surface du pic 111 évolue peu, par contre le pic se décale vers les bas angles pour se stabiliser, ce qui

correspond à un paramètre de maille (a= 6.56 Å) en accord avec la maille de Li_3Sb cubique (tableau 4).

Le mécanisme suivant peut être proposé pour la première décharge :

- Plateau à 0.6V correspondant à la réaction :

$$FeSb_2 + 4\,Li \rightarrow Li_4FeSb_2 \qquad \text{(cfc a=6.28Å)}$$

- Plateau à 0.38V correspondant à la conversion :

$$Li_4FeSb_2 + 2\,Li \rightarrow 2\,Li_3Sb + Fe° \qquad \text{(cfc a=6.56Å)}$$

En charge (figure 28), on observe le phénomène inverse avec un décalage des pics de diffraction de la phase Li_3Sb vers les hauts angles indiquant une restructuration de la phase inconnue de paramètre de maille plus petit, puis une diminution de l'intensité de ces mêmes pics caractérisant la formation d'une phase amorphe au RX (figure 29), lors de l'oxydation.

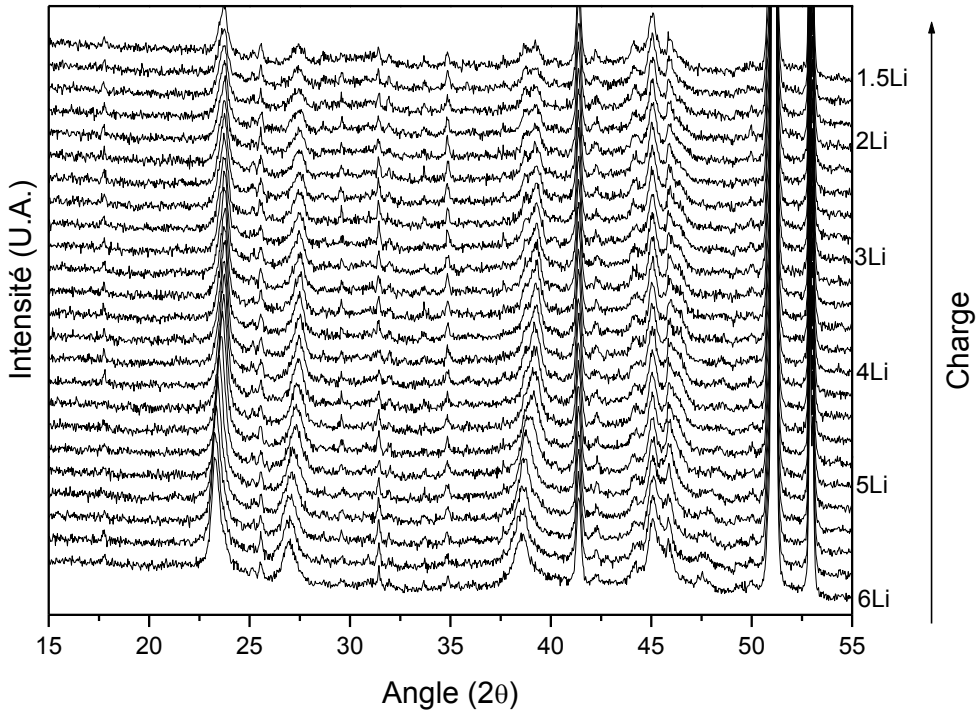


Figure 28 : DRX in-situ en charge.

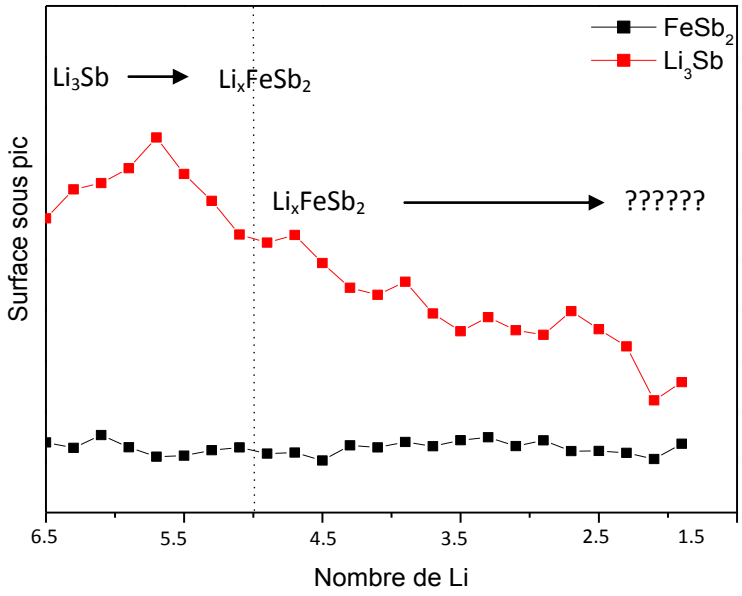


Figure 29 : Evolution de la surface sous pic le long de la charge de l'électrode $FeSb_2$/Li.

En 2eme décharge (figure 30), l'insertion de lithium ne provoque aucune modification lors de l'insertion de x Li, puis les pics caractéristiques de Li_3Sb (cub) augmentent, légèrement décalés vers les plus bas angles par rapport à la phase ternaire.

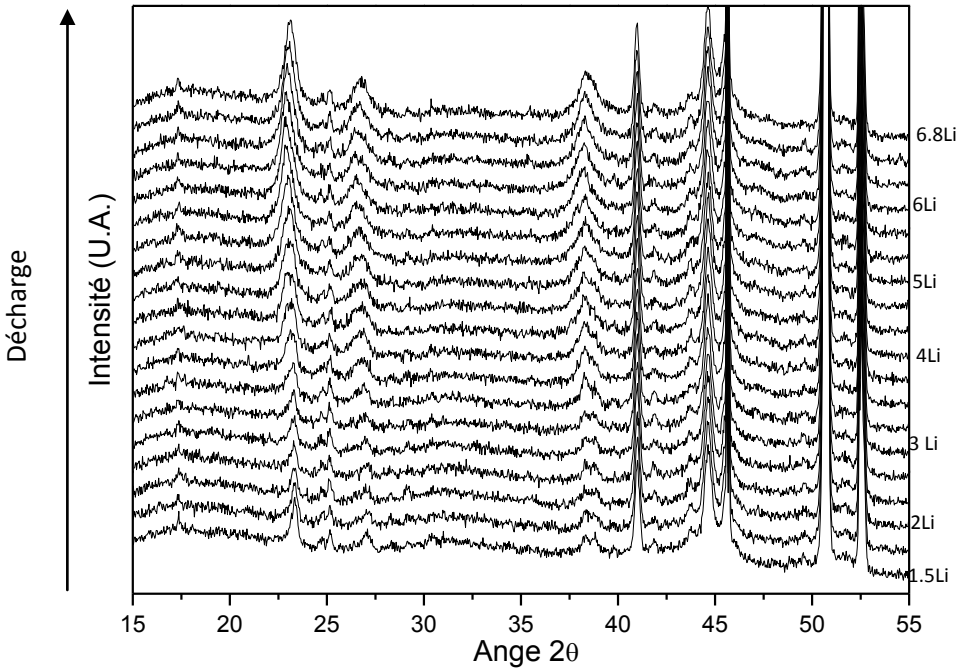


Figure 30 : DRX in-situ de l'électrode $FeSb_2$/Li en 2eme décharge.

Les pics de dérivée en deuxième décharge de $FeSb_2$ comme $NiSb_2$ (0.78V et 0.85V) sont attribuables à la réduction de Sb → Li_2Sb et Li_2Sb → Li_3Sb. Mais dans le cas de $FeSb_2$, Sb, formé en fin de charge, est amorphe au RX. Par contre le pic incrémental à 0.9V reste non identifié (figure 31).

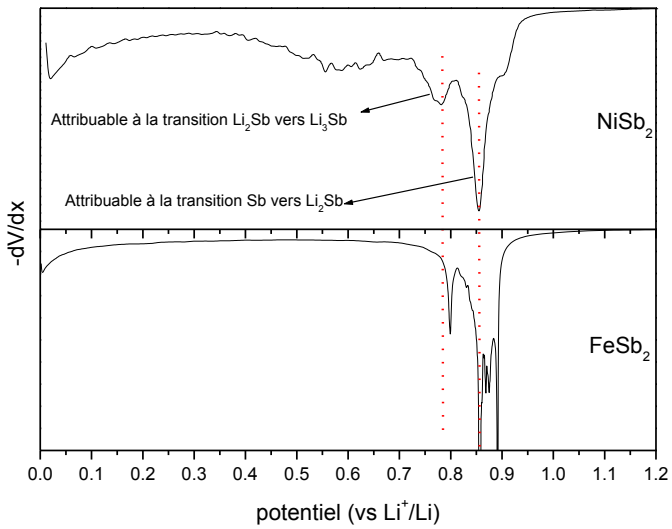


Figure 31 : Comparaison des dérivées de la 2eme décharge pour le composé $NiSb_2$ en haut, et pour le composé $FeSb_2$ en bas.

On peut donc résumer les observations DRX de la première charge comme suit :

$$2\ Li_3Sb + Fe \rightarrow Li_yFeSb_4 \text{ (mécanisme partiel)}$$

(cfc a=6.56Å) (cfc a=6.31Å)

$$Li_yFeSb_4 + 2\ Li \rightarrow \text{amorphe} + Sb$$

En résumé, les analyses in situ sur la fenêtre de potentiel [2V-0.01V] ont montré l'apparition le long de la première décharge d'une phase inconnue de même groupe d'espace et de paramètres de maille proches de Li_3Sb cfc. Cette phase en poursuivant la décharge se transforme en Li_3Sb cubique. Le long de la charge cette phase inconnue est reformée lors d'un premier processus, puis subit une amorphisation. En 2eme décharge le mélange amorphe ne subit pas de modification lors de l'insertion de x=2Li puis se transforme progressivement en Li_3Sb cubique.

Afin de voir plus clair sur les différentes étapes du mécanisme réactionnel, nous avons présenté sur la figure 32 les diffractogrammes pris à différents points de décharge/charge permettant d'identifier distinctement Li_3Sb et la phase ternaire. Du milieu de charge à la fin de charge, on constate une diminution de l'intensité des pics de diffraction de la phase ternaire mais pas pour autant une amorphisation. En fin de deuxième décharge, on voit croitre à nouveau la phase Li_3Sb. Le mécanisme d'oxydation en deuxième partie de charge n'est pas clairement identifié. L'intensité de la phase ternaire diminue entre le milieu de la

charge et la fin de charge, ce qui pourrait signifier que cette phase est électrochimiquement active jusqu'à la fin de la charge.

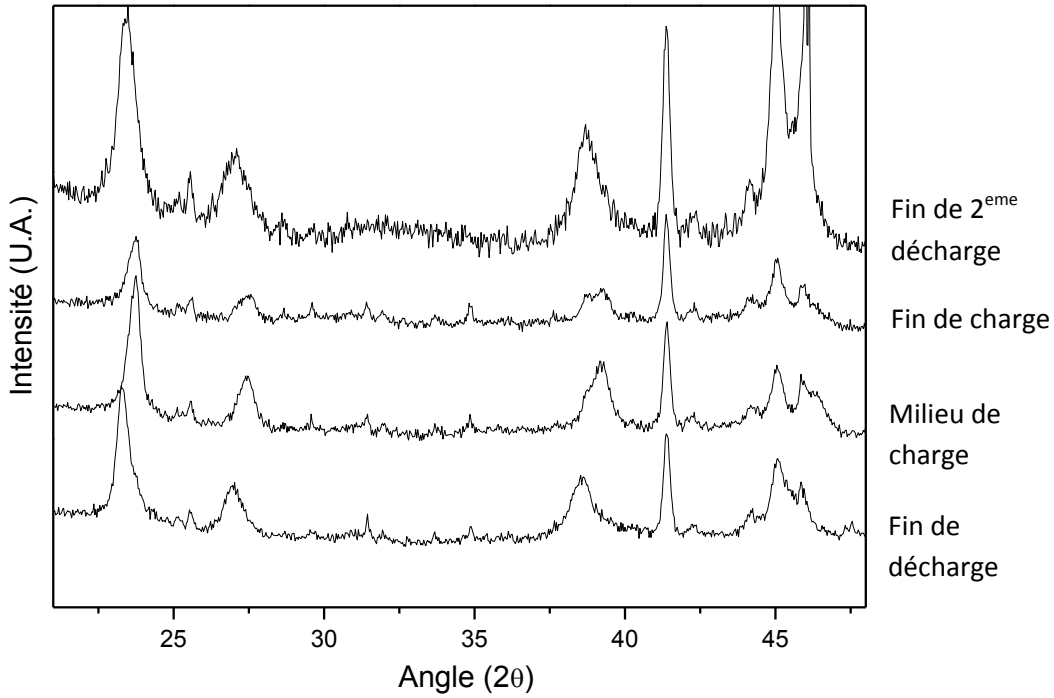


Figure 32 : DRX in-situ de l'électrode $FeSb_2$/Li (zoom fin de décharge, milieu de charge, fin de charge et 2eme décharge). Les diffractogrammes ont été normalisés par rapport au Berillyum.

Nous avons voulu savoir si en supprimant la conversion de la première décharge de la phase X vers Li_3Sb + Fe° (plateau U=0.35V), il était possible d'améliorer la cyclabilité (figure 33).

De manière attendue en première décharge sur cette fenêtre de potentiel (figure 33) (*ci après*) on ne constate aucun décalage des pics de diffraction de la phase inconnue, indiquant que l'on n'a pas de transformation de la phase inconnue → Li_3Sb + Fe (absence du pic B/B'). En charge, comme pour la fenêtre de potentiel [2V-0.01V], on voit disparaitre progressivement la phase inconnue mais cette fois-ci jusqu'à une complète amorphisation. D'après les pics incrémentaux de la seconde décharge (Fig. 22) on en déduit la présence de Sb en fin de charge. Lors de la 2^{eme} décharge, on voit apparaitre une nouvelle série de pics de diffraction attribuable à la phase Li_3Sb cubique. En conclusion alors qu'intuitivement on pouvait s'attendre à une cyclabilité améliorée sur la fenêtre de potentiel limitée (évitant la conversion vers Li_3Sb/Fe), grâce à une oxydoréduction de la phase ternaire (en référence aux phosphures isotypes qui cyclent entre $LiTiP_4$ et $Li_{10}TiP_4$), il s'avère que dans ce cas

l'amorphisation totale de la phase ternaire en charge la rend peu efficace électrochimiquement pour les cycles suivants.

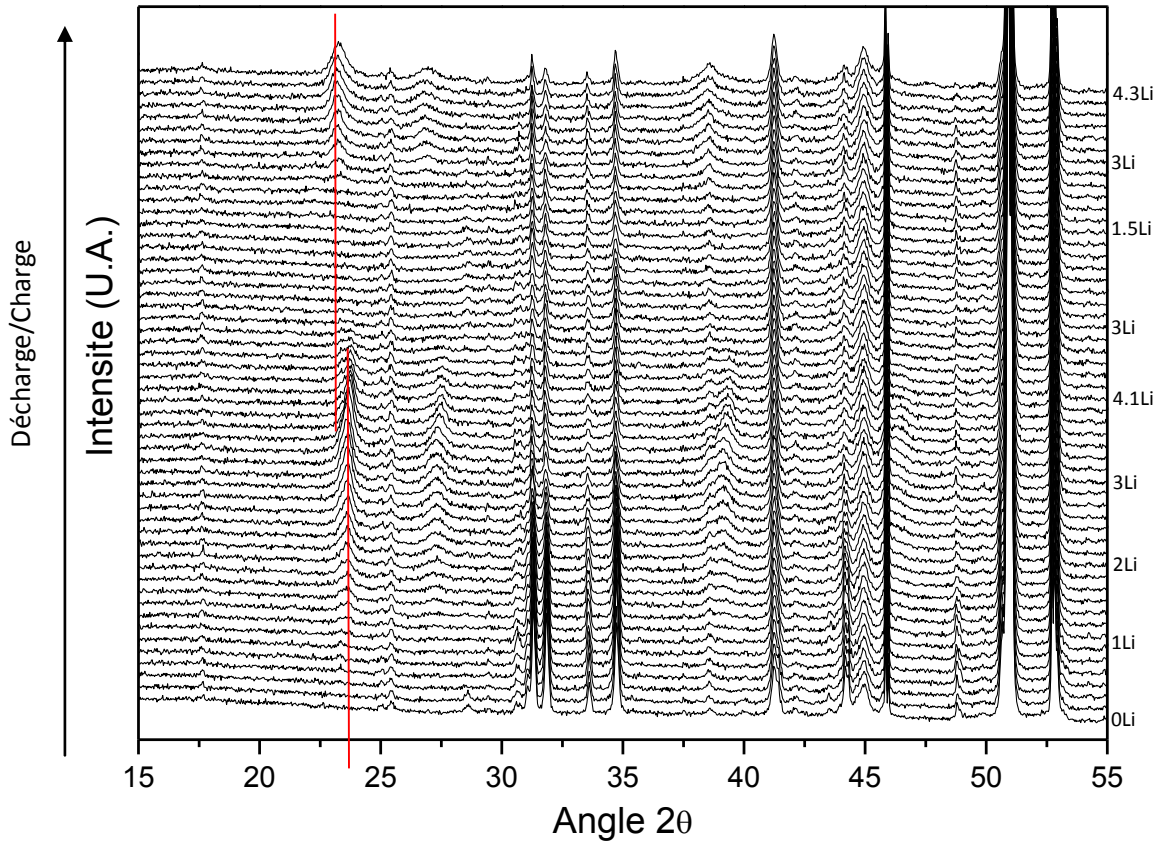


Figure 33 : DRX in situ de la phase $FeSb_2$ sur la fenêtre de potentiel [2V-0.4V]

En résumé :

✓ [0.0V-2V]

1ere décharge
$FeSb_2$ → Phase ternaire → Li_3Sb + Fe

Charge
Li_3Sb → Phase ternaire → **Amorphisation partielle + Sb**

2eme décharge
Sb → Li_2Sb → Li_3Sb
Phase ternaire → Li_3Sb + Fe

✓ [0.45V-2V]

1ere décharge
$FeSb_2$ → Phase ternaire

Charge
Phase ternaire → Amorphisation totale + Sb

2eme décharge
Sb → Li_2Sb → Li_3Sb + Fe

Des affinements de paramètres de la maille cfc majoritaire dans l'électrode en fonction du nombre de lithium sur les deux fenêtres de potentiels (figure 34) permettent d'éclairer les différences de mécanisme sur les deux différentes fenêtres de potentiel.

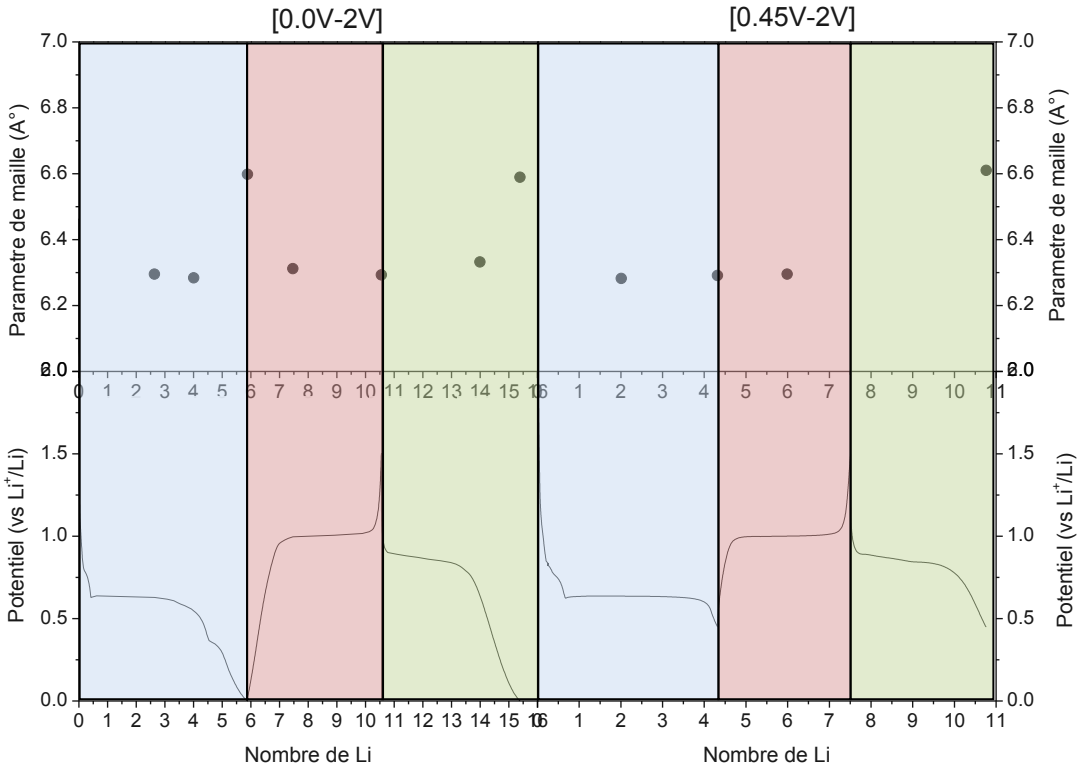


Figure 34 : Affinement des paramètres de maille affinés de la phase cfc majoritaire de l'électrode sur la fenêtre de potentiel [2V-0.4V] et [2V-0.01V]

ii. Spectroscopie Mössbauer *ex situ* ^{121}Sb et ^{57}Fe

A ce stade de l'étude, seules des hypothèses ont été avancées sur la présence de fer métallique dans l'électrode à certains potentiels. De même c'est par déduction que nous avons proposé la présence de Sb en fin de charge.

Les analyses en spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe et ^{121}Sb ont été effectuées à différents points clés le long des deux premiers cycles de décharge/charge. Sur la figure 35 sont indiquées les coupures aux différents points clés qui correspondent à des changements de plateaux ou de pentes respectivement sur la courbe galvanostatique et dérivée.

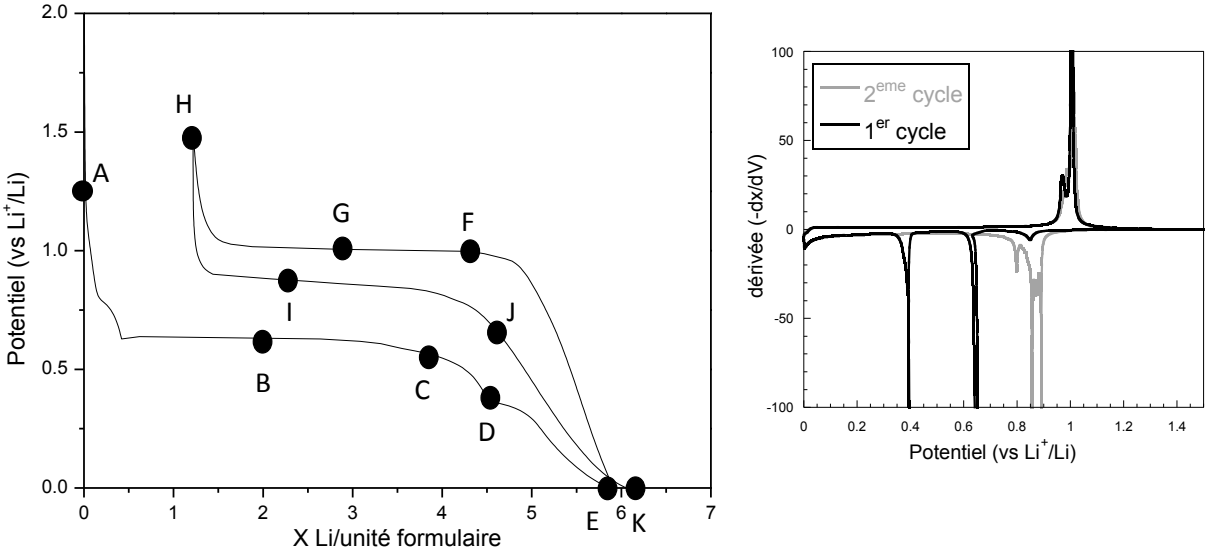


Figure 35: Courbe galvanostatique et de dérivée de $FeSb_2$ avec les différentes coupures à des points clés.

α- Analyse des données en spectroscopie Mössbauer ^{121}Sb

Tout comme pour $NiSb_2$, le produit de départ présente deux contributions distinctes, la première est attribuable à $FeSb_2$ (Pnnm) et la deuxième composante, un multiplet est attribuable à un oxyde d'antimoine Sb_2O_5 (figure 36A). Pour le premier point intermédiaire après le premier plateau de potentiel à 0.57V (figure 36C), on trouve majoritairement une contribution X de paramètres hyperfins (δ=-2.42 mm.s^{-1}, eQVzz = 10 mm.s^{-1}) représentant 75% de l'électrode et la contribution de $FeSb_2$ n'est plus que de 13%. Les paramètres de la phase X ne correspondent à aucune donnée de la littérature (phase X). La coupure à 0.28V (figure 36D), indique la totale disparition de $FeSb_2$ au profit d'une nouvelle contribution attribuable à Li_3Sb (δ=-1.10 mm.s^{-1}, eQVzz = 0 mm.s^{-1}) puis la phase X voit sa contribution

très nettement diminuer pour n'atteindre que 25%. En fin de première décharge, on retrouve majoritairement la phase Li_3Sb et l'oxyde d'antimoine Sb_2O_5 (figure 36E), la phase X a totalement disparu.

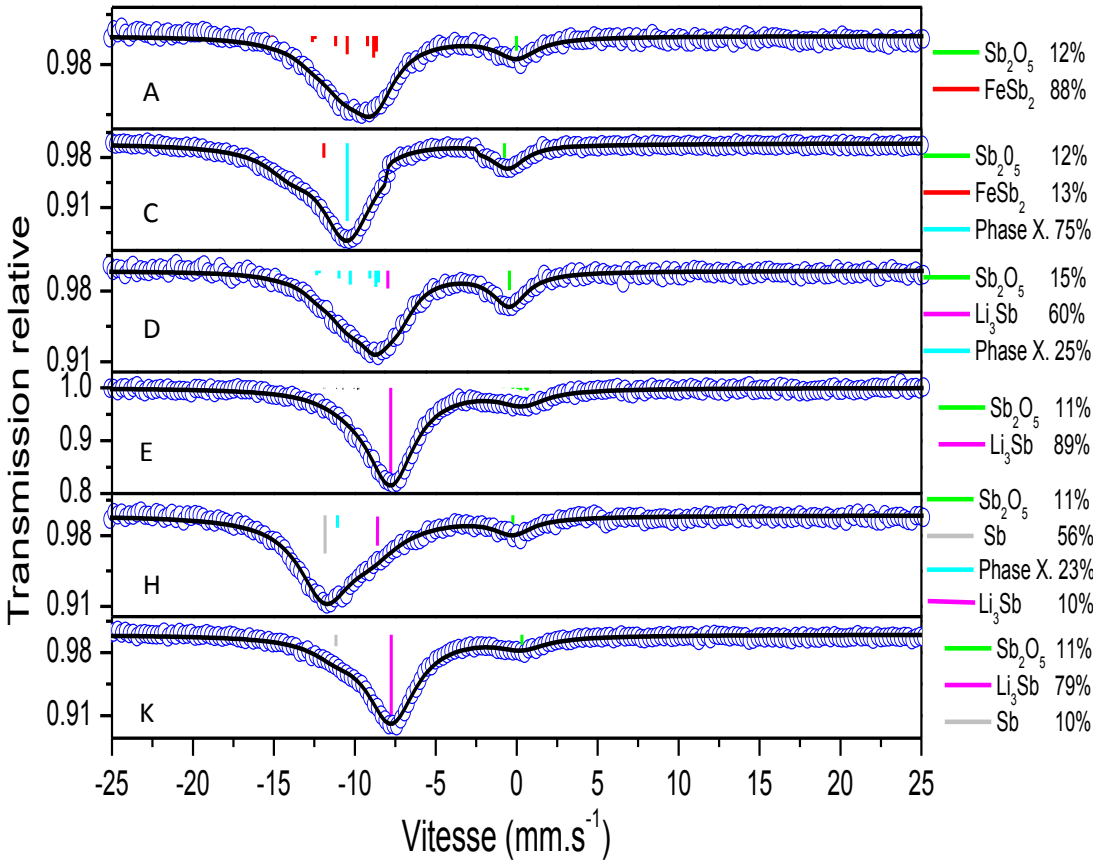


Figure 36 : Spectres Mössbauer ^{121}Sb de différents échantillons lithiés de $FeSb_2$.

A la fin de la première charge (figure 36H), on observe environ 10% de Li_3Sb qui ne semble pas avoir réagi, et une nouvelle contribution attribuable à Sb (δ=-3.27 $mm.s^{-1}$, eQVzz = 3.21 $mm.s^{-1}$) représentant 56% de l'ensemble, et la phase X dans les mêmes proportions (23%) qu'à la fin du premier plateau de potentiel en décharge.

On confirme ici que la phase amorphe en fin de charge est identifiée comme étant majoritairement formée de Sb. Dans l'échantillon en fin de 2eme décharge (figure 36K), on voit apparaitre à nouveau Li_3Sb (80%) et 10% d'antimoine résiduel qui ne s'est pas réduit en Li_3Sb. L'ensemble des paramètres hyperfins de toutes les phases rencontrées lors du cycle sont représentées dans le tableau 5.

Echantillon	Li dans $FeSb_2$	δ (mm s^{-1})	eQVzz (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	C (%)	Identification
1ere décharge						
A	0 (2.84 V)	-1.23 (2) 8.83 (1)	13.6 (2) -3.80 (1)	1.59 (3) 1.59 (3)	88 (4) 12 (4)	$FeSb_2$ Sb_2O_5
C	4 (0.57 V)	-1.16 -2.42 8.85	13.45 9.96 -3.68	1.60 (5) 1.60 (5) 1.60 (5)	13 75 12	$FeSb_2$ Phase X Sb_2O_5
D	4.5 (0.28 V)	-2.36 (4) 1.05 (3) 8.72	10.04 - -3.62	1.71 (3) 1.52 (3) 1.52 (3)	25 60 15	Phase X Li_3Sb Sb_2O_5
E	6.5 (0.0V)	1.12 (4) 8.72 (3)	- -3.58 (2)	1.32 (6) 1.32 (6)	89 (2) 11 (4)	Li_3Sb Sb_2O_5
1ere charge						
H	1.6 (1.5 V)	-2.36 (3) -3.28 (1) 1.06 (2) 8.93 (3)	10.05 (4) 3.13 (2) - -3.64 (0)	1.70 (4) 1.64 (4) 1.52 (4) 1.58 (4)	23 56 10 11	Phase X Sb Li_3Sb Sb_2O_5
2eme décharge						
K	6.8 (0.0V)	1.11 -3.19 8.91	- 3.22 -3.54	1.48 (1) 1.48 (1) 1.48 (1)	79 10 11	Li_3Sb Sb Sb_2O_5

Tableau 5 : Paramètres Mössbauer de ^{121}Sb des spectres enregistrés à 4K (T° de l'Hélium) pour la phase $FeSb_2$ et les différentes coupures en potentiel; δ : déplacement isomérique (donné par rapport à la référence InSb (δ=-8.72mm.s^{-1} par rapport à la source $Ba^{121m}SnO_3$), eQzz : éclatement quadripolaire, Γ :largeur à mi-hauteur, C.R. : contribution relative)

ß- Analyse des données en spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe

Le cycle électrochimique de $FeSb_2$ a été étudié par spectrométrie Mössbauer de ^{57}Fe à différentes profondeurs de décharge/charge (figure 37). Les paramètres hyperfins pour l'analyse à température ambiante ou à l'azote liquide sont présentés dans le tableau 6&7, respectivement. La figure 37 montre le spectre de $FeSb_2$ à température ambiante déjà décrit précédemment (*page 173*).

La coupure au point C c'est-à-dire à un potentiel de 0.57V (figure 35), correspondant à la fin du plateau de conversion x= 4 Li, montre un spectre (300K) avec trois nouvelles contributions. $FeSb_2$ représente 25% de l'ensemble et les nouvelles contributions, dont les paramètres hyperfins sont reportés dans le tableau 6&7, correspondent à deux doublets et un singulet. Le doublet avec les paramètres hyperfins δ=0.559mm.s^{-1} et Δ=0.168 mm.s^{-1} ne correspond à aucun composé décrit dans la littérature et correspond vraisemblablement à la

phase X. Les deux autres contributions dont les déplacements isomériques sont proches de 0 correspondent à du fer métal extrait du composé de départ lors du processus biphasé $FeSb_2$ → phase X. Le singulet est assimilable à du fer de "cœur" alors que le doublet correspond plus à du fer de surface. Ces indications montrent qu'à la fin du premier plateau de potentiel (0.5V) c'est plus de 45% de fer qui est extrait du matériau, indiquant que la phase X est appauvrie en fer.

A la température de l'azote liquide 77K, le spectre n'est guère différent, seuls les pourcentages de phases semblent légèrement modifiés entre le taux de fer et le taux de phase ternaire.

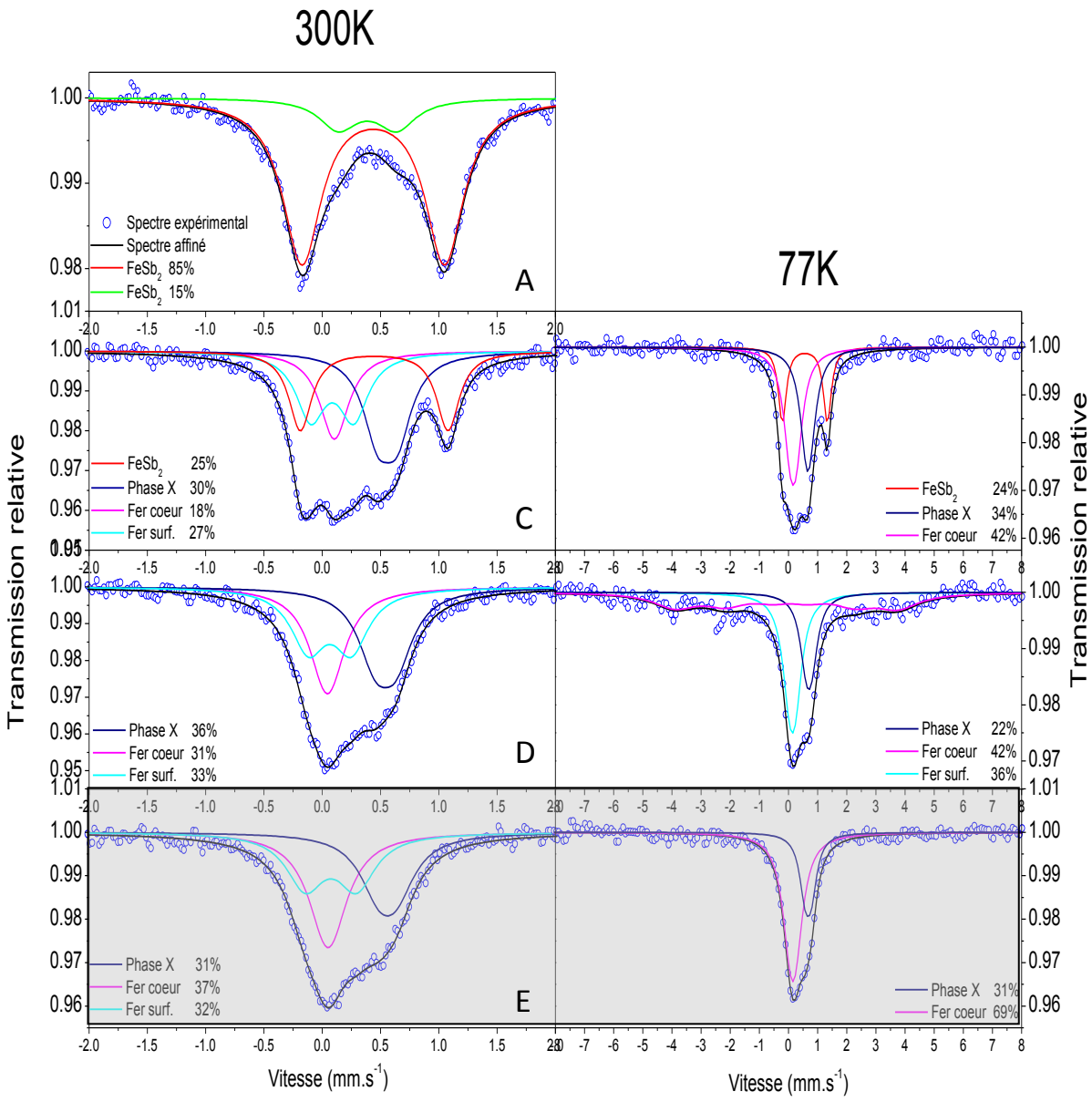


Figure 37 : Spectre Mössbauer ^{57}Fe de différents échantillons $FeSb_2$/Li lithiés de la première décharge à 300K et à la température de l'azote liquide 77K.

Sur la coupure (figure 37D), prélevée au début de la conversion de la phase X en Li_3Sb, on ne retrouve plus aucune contribution du matériau de départ, aucune nouvelle contribution n'apparait à 300K. La proportion de Fer a beaucoup augmenté (de 45% à 64%), par contre la phase X a peu évolué (36%) le ratio de fer cœur/fer surface est égal à 1. A 77K, le fer de cœur laisse place à un sextuplet caractéristique du fer métallique. En fin de première décharge, la phase ternaire est toujours présente (30%), et le fer est majoritaire (70%) (figure 37E). A 77K, on ne voit pas apparaitre de sextuplet symbolisant le fer, les contributions sont identiques à celles observées à 300K, très peu de différences apparaissent entre les points D et E, ce qui est très surprenant puisque 1.5Li est inséré entre D et E, et que les DRX montrent clairement la transformation de la phase X en Li_3Sb. Il est probable que des effets de relaxation interviennent en fin de décharge (U=0.01V) en faveur de la reformation de la phase X à partir de Li_3Sb + Fe° [264]. C'est pourquoi nous ne discuterons pas des analyses faites à 0V, qui devront être refaites, rapidement après le cyclage de la batterie pour éviter la relaxation.

Ces analyses Mössbauer nous indiquent que la phase X contient du fer et de l'antimoine. Nous savons d'après les DRX que cette phase est isotype de Li_3Sb. En fin de premier plateau de potentiel, une contribution de 50% a été attribuée à du fer métallique indiquant ainsi que la phase X a une stœchiométrie proche de $Li_4Fe_{0.5}Sb_2$.

Les spectres enregistrés au cours de la charge de la batterie, à 1V et 1.5V, sont affinés avec les mêmes composantes que celles utilisées en première décharge. Pour la coupure à 1V c'est-à-dire au milieu du processus de charge (figure 38G), on remarque toujours la même contribution de la phase ternaire X, en revanche pour le fer, on constate une inversion des contributions entre celles du fer de surface et du fer de cœur signifiant une diminution de la taille des particules, mais à 77K, on constate la présence des mêmes contributions avec des pourcentages de contributions un peu différents, sans doute plus proches de la réalité (influence du facteur f plus important et plus concret à basse température).

L'évolution de G à H (figure 38) est minime et difficile à discuter. On note néanmoins la diminution de la contribution du fer de surface qui est du à l'agglomération des particules de fer le long de la charge.

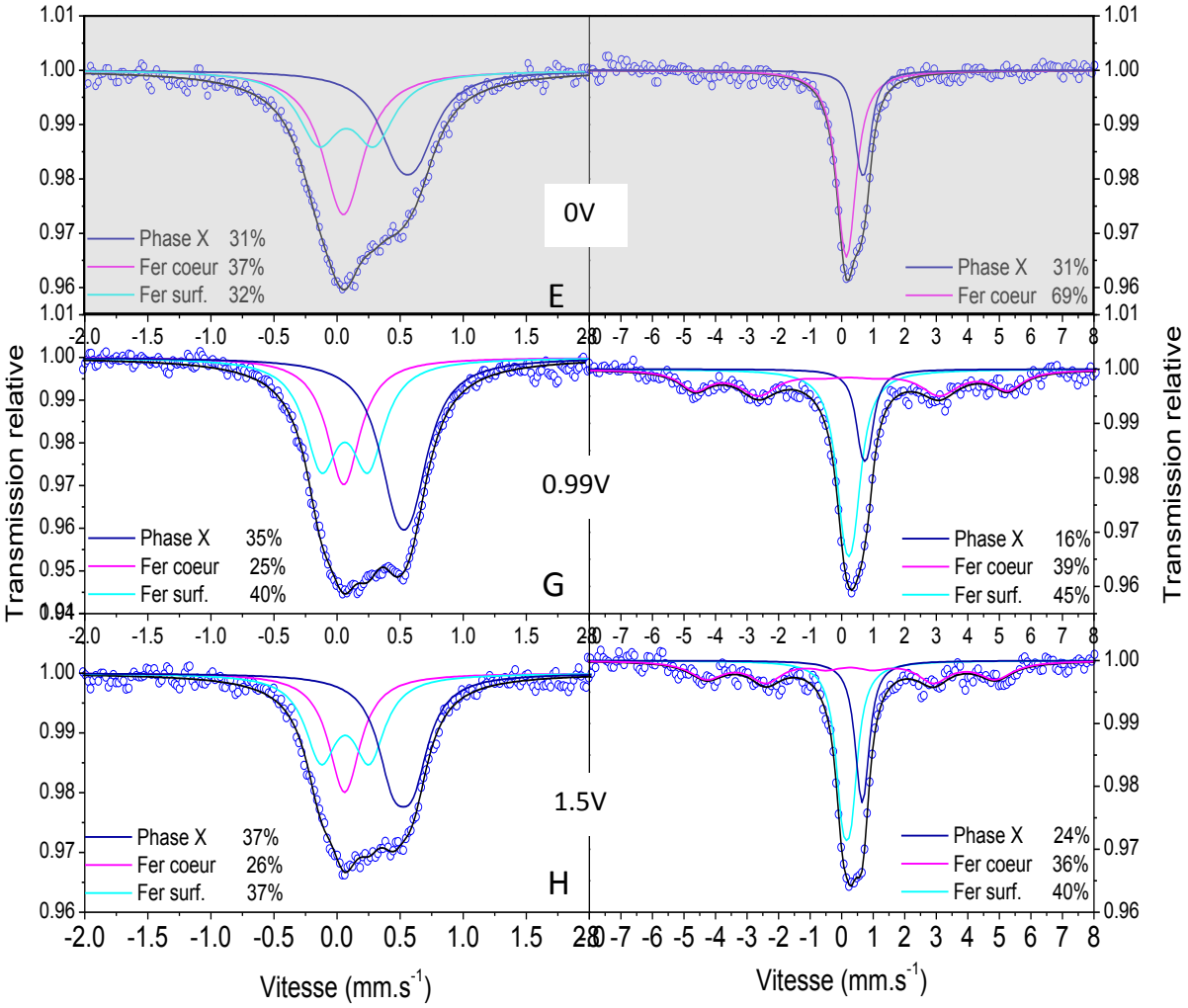


Figure 38 : Spectre Mössbauer ^{57}Fe de la charge de $FeSb_2$ à la température ambiante (300K) et à la température de l'azote liquide (77K).

Au milieu de la deuxième décharge (figure 39), la contribution de la phase X n'a pas évolué depuis la fin de la charge pour le spectre à 300K. Le ratio de fer de cœur/fer de surface diminue nettement de H à I, indiquant une diminution du fer de cœur au profit du fer de surface corrélé à une diminution de la taille des particules. Les changements sont radicaux pour le spectre à 77K. On voit apparaitre un sextuplet de fer métallique avec une très faible contribution de 13%, alors que la contribution du doublet de fer de surface est de 55%. Nous suspectons de nouveau que des effets de relaxation aient considérablement modifié les pourcentages des phases en présence en fin de seconde décharge à 0V, diminuant les quantités de fer par rapport à celle de la phase X (réactivité accrue des nanoparticules de fer).

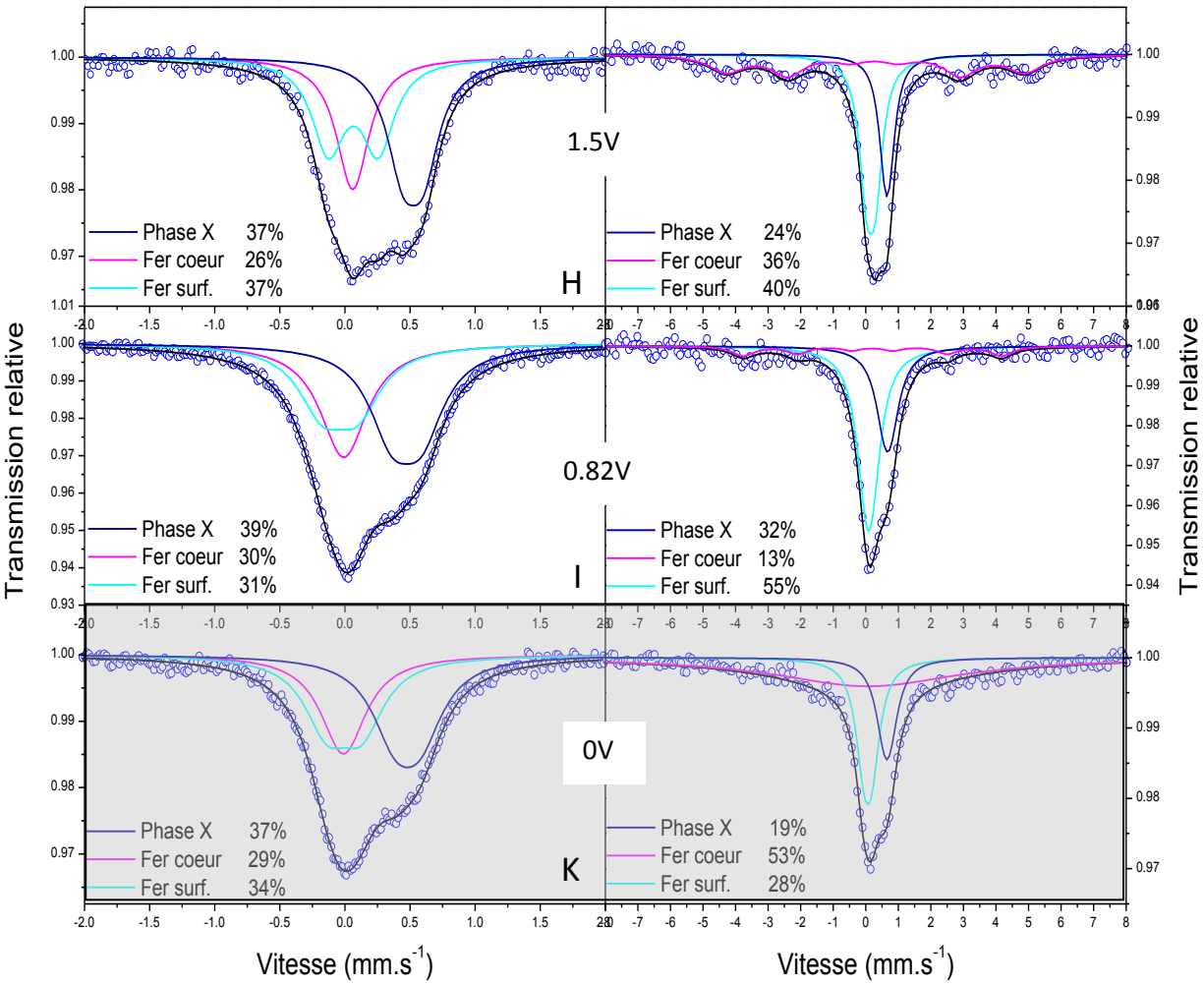


Figure 39 : Spectre Mössbauer ^{57}Fe de la deuxième décharge de $FeSb_2$ à la température ambiante (300K) et à la température de l'azote liquide (77K).

L'analyse du cycle électrochimique par spectrométrie Mössbauer de ^{57}Fe a permis : i) de confirmer la formation d'une nouvelle phase ternaire contenant du fer de type $Li_xFe_ySb_2$ (avec 3<x<4 et 0.3<y<0.7) le long du premier plateau de conversion, ii) de montrer qu'en début de décharge, c'est-à-dire lors de la transformation de $FeSb_2$→ phase X, du fer métallique est créé, nous amenant à penser que la phase X est sous-stœchiométrique en fer, iii) de confirmer la formation de nanoparticules de fer métallique en fin de décharge, liée à la réaction de conversion ($FeSb_2$ + 6Li → Li_3Sb + Fe°) même si les valeurs quantitatives sont à revoir, iv) de confirmer que la phase intermédiaire $Li_xFe_ySb_2$ est reformée en début de charge.

Echantillon	Li dans $FeSb_2$	δ (mm s^{-1})	eQVzz (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	C (%)	Identification
			1ere décharge			
A	0 (2.84 V)	0.438 0.39	1.22 0.5	0.40 0.4	87 13	$FeSb_2$ $FeSb_2$
C	4 (0.57 V)	0.44 (1) 0.559 0.085 0.104	1.26 (2) 0.168 0.369 -	0.236 (2) 0.303 0.303 0.303	25 30 27 18	$FeSb_2$ Phase X Fer surf. Fer coeur
D	5.5 (0.28 V)	0.543 0.065 0.044	0.177 0.369 -	0.36 0.36 0.36	36 33 31	Phase X Fer surf. Fer coeur
E	6.5 (0.0V)	0.559 0.074 0.050	0.153 0.439 -	0.392 0.392 0.392	30 33 37	Phase X Fer surf. Fer coeur
			1ere charge			
G	(1 V)	0.530 0.061 0.053	0.129 0.370 -	0.349 0.318 0.318	35 40 25	Phase X Fer surf. Fer coeur
H	3.51 (1.5 V)	0.522 0.063 0.059	0.158 0.382 -	0.303 0.303 0.303	38 36 26	Phase X Fer surf. Fer coeur
			2eme décharge			
I	- (0.52 V)	0.473 0.039 0.009	0.226 0.270 -	0.424 0.440 0.440	39 31 30	Phase X Fer surf. Fer coeur
K	- (0.0V)	0.480 0.011 0.004	0.195 0.268 -	0.429 0.419 0.419	37 35 28	Phase X Fer surf. Fer coeur

Tableau 6 : Paramètres Mössbauer de ^{57}Fe des spectres enregistrés à 300K pour la phase $FeSb_2$ et les différentes coupures en potentiel; δ : déplacement isomérique (donné par rapport à la référence α-Fe) eQzz : éclatement quadripolaire, Γ :largeur à mi-hauteur, C.R. : contribution relative)

	Paramètres de maille affinés Å et volume $Å^3$	Fe/Li-Sb (Å)	(Li/Fe)-(Li/Fe) (Å)	Sb-Sb (Å)
$FeSb_2$ (*Pnnm*)	a=5.829(2) b=6.535(1) c= 3.197(1) V=121.78	2.576 2.578 2.616	3.197	2.887(1) 3.197(1) 3.606(1)
Li_4FeSb_2 ; Z=2 (=$Li_8Fe_2Sb_4$; Z=1) (*Fm-3m*)	a=6.28 V=247.67	2.719(Fe/Li-Sb) 3.14 (Li-Sb)	2.719 (Li-Li/Fe) 3.14 (Li/Fe-Li/Fe) 4.441 (Li-Li)	4.44
Li_3Sb ; Z=4 (=$Li_{12}Sb_4$; Z=1) (*Fm-3m*)	a=6.56 V=282.30	2.84 3.28	2.84 3.28 4.638	4.638

Tableau 8 : Caractéristiques des différentes phases rencontrées pendant le cyclage de $FeSb_2$.

Echantillon	Li dans $FeSb_2$	δ (mm s^{-1})	eQVzz (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	C (%)	Identification
1ere décharge						
A	0 (2.84 V)	0.544	1.18	0.38	79	$FeSb_2$
		0.482	0.47	0.38	21	$FeSb_2$
C	4 (0.57 V)	0.561	1.54	0.323	24	$FeSb_2$
		0.667	0.111	0.547	34	Phase X
		0.164	0.211	0.547	42	Fer
D	5.5 (0.28 V)	0.697	0.188	0.522	22	Phase X
		0.136	0.205	0.576	36	Fer surf.
		0.001	0	1.805	42	Fer coeur
E	6.5 (0.0V)	0.674	0.210	0.465	31	Phase X
		0.152	0.185	0.655	69	Fer
1ere charge						
G	(1 V)	0.737	0.218	0.483	16	Phase X
		0.226	0.282	0.693	45	Fer surf.
		0.269	0.039	1.171	39	Fer coeur
H	3.51 (1.5 V)	0.652	0.134	0.477	24	Phase X
		0.161	0.273	0.536	40	Fer surf.
		0.279	0.023	1.312	36	Fer coeur
2eme décharge						
I	- (0.52 V)	0.674	0.181	0.708	32	Phase X
		0.093	0.181	0.708	55	Fer surf.
		0.205	-	0.824	23	Fer coeur
K	- (0.0V)	0.651	0.168	0.652	19	Phase X
		0.067	0.246	0.607	28	Fer surf.
		0.067	-	6.917	53	Fer coeur

Tableau 7 : Paramètres Mössbauer de ^{57}Fe des spectres enregistrés à 77K (T° de l'azote liquide) pour la phase $FeSb_2$ et les différentes coupures en potentiel; δ : déplacement isomérique (donné par rapport à la référence α-Fe), eQzz : éclatement quadripolaire, Γ :largeur à mi-hauteur, C.R. : contribution relative)

Le tableau 8 récapitule les données cristallographiques connues de la phase $Li_4Fe_{0.5}Sb_2$. Les liaisons et environnements cristallographiques sont très différents de ceux de $FeSb_2$. Dans $FeSb_2$, les atomes de fer sont en coordination octaédrique avec six atomes de Sb, et chaque atome d'antimoine est entouré par trois fer et par un antimoine dans un environnement tétraédrique. Ceci conduit à trois liaisons Fe-Sb, une liaison Fe-Fe et trois liaisons Sb-Sb, toutes assez différentes de celles de la phase Li_3Sb. Toutes ces distances sont reportées dans le tableau 8 avec des comparaisons avec $FeSb_2$ et Li_3Sb.

Un affinement structural pour connaitre la structure cristalline de la phase Li/Fe/Sb n'est pas envisageable étant donné la qualité des données obtenues par DRX in situ. Néanmoins, une courte discussion peut s'ouvrir ici en s'appuyant sur les études d'autres pnictures, les phosphures de métaux de transition. Dans le diagramme de phase Li/P, seule la variété Li_3P

hexagonale est reportée, la phase Li_3P cubique n'étant pas stable. Il a été montré qu'une très faible substitution de Li par M pouvait stabiliser la forme cubique cfc $Li_{12-x}M_xP_4$. La stabilisation électronique de cette phase cfc est à corréler à la formation de liaisons M-P à caractère covalent.

Dans plusieurs cas de réactions électrochimiques de phosphures de métaux avec du lithium, de nouvelles phases, ternaires cfc de type $Li_{12-x}M_xP_4$ non décrites dans la littérature ont été stabilisées et mises en évidence par DRX.

Il parait donc raisonnable de penser que cette phase isotype de Li_3Sb cfc, contenant du fer ne soit autre qu'une structure cfc dans laquelle une certaine quantité de lithium a été remplacée par du fer. Une représentation de la structure apparait figure 16 (*chapitre 4, page 261*), dans laquelle des atomes de fer substituent deux atomes de lithium dans le site 8c en position tétraédrique, plutôt qu'en site octaédrique, d'après les analyses issues de la spectrométrie Mössbauer. Le changement de phase de $FeSb_2$ → Li_4FeSb_2 induit des modifications structurales importantes de longueurs de liaisons Fe-Fe, Fe-Sb et Li-Sb. La relation structurale entre $FeSb_2$ et cette nouvelle phase de type antifluorine n'est pas directe. En revanche la transition Li_4FeSb_2 → Li_3Sb, comme nous l'avons vu précédemment n'implique pas de modification de l'environnement de Sb et se résume à un déplacement quasi-topotactique en remplaçant des atomes de fer en site tétraédrique par des atomes de lithium, à l'origine d'une augmentation de 15% du volume (déplacement de l'ensemble des raies de diffraction vers les bas angles). Cette augmentation du paramètre de maille peut être corrélée aux longueurs de liaisons plus courtes dans le cas de Li_4FeSb_2, du fait d'un plus fort caractère covalent des liaisons (Li-M)/Sb, par rapport aux liaisons Li-Sb dans Li_3Sb. Ces modifications de liaisons ont été précédemment rationnalisées dans la famille des phases ternaires de phosphures de métaux de transition (PMT) de type antifluorine par des calculs d'analyse de liaisons (DOS), montrant un caractère covalent beaucoup plus prononcé pour les liaisons M-Pn (M=métal de transition, Pn=Pnictogene) par rapport aux Li-Pn [265].

Il est intéressant de noter comme nous l'avons fait dans la partie bibliographique (*chapitre 1, partie B, page 141)* qu'il existe très peu de phases $Li_xM_ySb_z$ (avec M métal de transition) recensées dans la littérature, Li_2CuSb a été identifié comme intermédiaire réactionnel en décharge de la batterie Cu_2Sb/Li. Dans ce cas, la variation de volume est de 4.5% pour le

paramètre de maille (entre la phase Li_2CuSb et Li_3Sb) et de 14% pour le volume. Ces valeurs sont très proches des modifications de volume lors de la transformation $Li_4Fe_{1-x}Sb_2 \leftrightarrow Li_3Sb$.

iii. Propriétés magnétiques *ex-situ* du fer

Des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ont été entreprises à 2K sur des échantillons obtenus dans les mêmes conditions de charge/décharge de la batterie $FeSb_2$ que celles décrites dans la partie Mössbauer, mais plus rapidement après l'arrêt de la batterie (à cause des effets de relaxation décrits précédemment). Après l'arrêt de la batterie aux différents points clés, l'électrode est séchée en boite à gant, broyée finement, pesée et introduite dans une gélule en gélatine avant introduction dans le SQUID. Toutes les valeurs de mesures sont corrigées par rapport à la masse effective en fer. L'erreur principale pour la mesure provient du séchage des poudres.

Les courbes sur la figure 40 montrent un faible champ coercitif pour tous les échantillons indiquant le caractère ferromagnétique (caractérisé par la présence d'un champ coercitif et d'une magnétisation rémanente).

Pendant la première décharge de la batterie $FeSb_2$/Li, (figure 40), la valeur de l'aimantation à saturation augmente en fonction du nombre de lithium inséré, ce qui est indicatif de la formation de fer au cours de la décharge et ce dès le premier plateau ($FeSb_2$ → Phase X) puisque la phase ternaire a été identifiée non magnétique par spectroscopie Mössbauer. Le taux de fer augmente progressivement de 0 A.m²/kg à 202 A.m²/kg (soit 96%) de fer à la fin de la décharge (formation de Li_3Sb et Fe°). La coupure x= 2 Li (figure 35B) sur le plateau de potentiel montre 38% de fer, à x= 4 (figure 35C) Li à la fin du plateau de potentiel, c'est environ 52% de fer qui est détecté. Lors du 2eme plateau de potentiel à 0.28V, qui correspond à la transformation de la phase ternaire Li/Fe/Sb en Li_3Sb, on détecte 60% de fer. Ces mesures confirment donc i) que du fer est déjà extrait dès le processus A ii) et massivement lors du processus B.

Pendant la charge de la batterie (figure 40), l'aimantation diminue rapidement (≈ 50%) essentiellement de 0V à 0.99V et 1.1V, puis pratiquement plus au delà de 1.1V. Enfin une aimantation de 101 A.m²/Kg est encore mesurée, liée à la présence de fer n'ayant pas totalement réagi en oxydation (rappelons que la phase ternaire n'est pas magnétique). Ces mesures montrent que le composite en fin de décharge, Li_3Sb +Fe°, s'oxyde pour reformer la

phase ternaire (diminution du magnétisme) et qu'ensuite une partie de fer reste inactif lors du second processus en charge.

Au cours de la 2eme décharge (figure 40), on a une faible augmentation de l'aimantation en passant de 75 A.m²/Kg_{Fe} (Fin de 1^{ere} charge) à 105 A.m²/Kg_{Fe} (0.72V) (déjà observé en spectroscopie Mössbauer), durant le premier processus, puis beaucoup plus rapide de 0.72V à 0V pour atteindre 95% de fer en fin de décharge (on note ici que la coupure à 0.72V a une aimantation plus faible que celle à 0.82V, ceci est vraisemblablement du à un mauvais séchage des poudres). La première partie de la décharge implique peu le fer (Sb → Li_3Sb), par contre du fer est créé en seconde partie de décharge (Phase ternaire → Li_3Sb + Fe°).

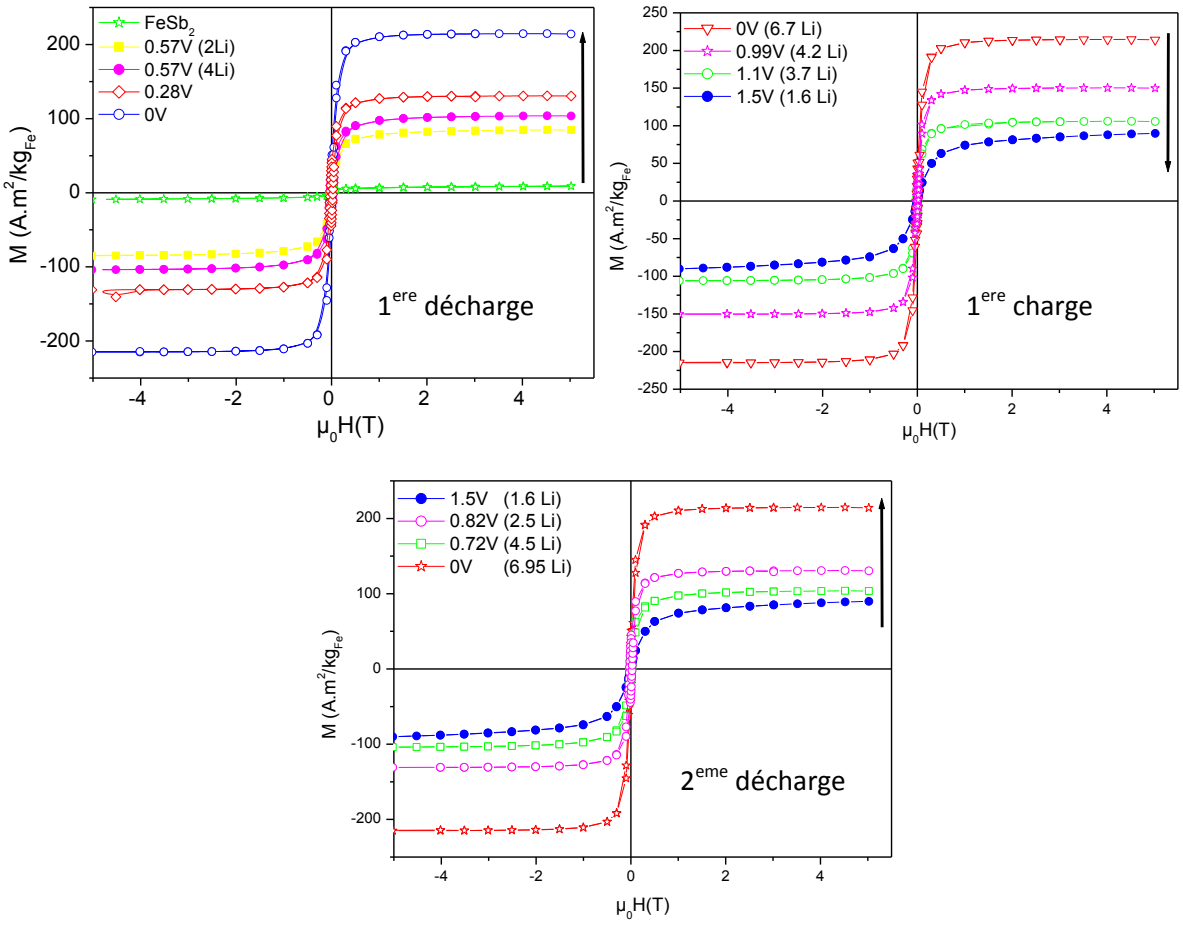


Figure 40 : Cycles d'hystérésis mesurés à 2K pour les électrodes lithiées de $FeSb_2$

Pour avoir plus d'informations sur les changements morphologiques et sur la variation de taille des particules, des mesures ZFC/FC (Zero-Field-Cooled/Field-Cooled) ont été effectuées. Ce type d'analyse nous permet d'observer la variation de l'aimantation en

fonction de la température sous l'action d'un champ magnétique constant. Une fois la température descendue et stabilisée à 2K, un champ magnétique de 50 Oe est appliqué et la température augmente avec une vitesse de 4K/min jusqu'à température ambiante (270K). L'échantillon est ensuite refroidi une deuxième fois jusqu'à 2K en présence d'un champ magnétique. Les courbes ZFC/FC, présentées figure 41, montrent la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Ce type d'analyse nous renseigne sur les transitions magnétiques du système et en particulier dans notre cas sur les transitions ferro-superparamagnétiques. La transition magnétique se produit à une température bien précise, correspondant au maximum de la courbe ZFC, appelée température de blocage. Au dessus de cette température, les moments magnétiques des particules ne suivent plus la direction du champ magnétique imposé et un abaissement de l'aimantation est généralement observé avec l'augmentation de la température, caractéristique des matériaux paramagnétiques. La figure 41 montre clairement que la position de la valeur maximale de la susceptibilité magnétique varie pour les échantillons ce qui signifie que la distribution en taille des particules varie au cours du cycle électrochimique.

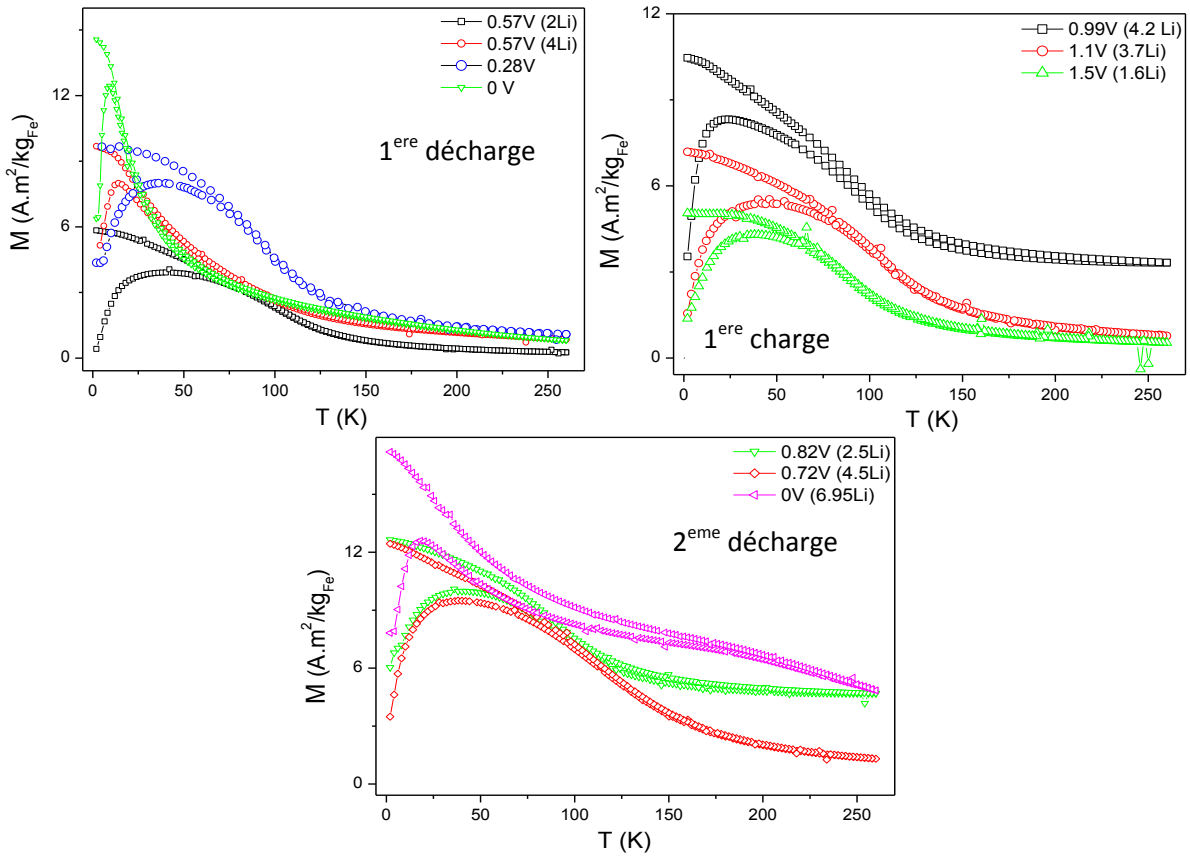


Figure 41 : Courbe ZFC/FC pour les électrodes lithiées de $FeSb_2$.

A la fin de la 1ère et 2ème décharge (figure 41), les courbes de ZFC montrent des températures de blocage respectivement de 10K et 20K corrélées à la présence de particules de très faible taille (≈ 3nm de rayon). Sur la courbe FC, la susceptibilité magnétique augmente avec l'abaissement de la température. Un tel comportement est caractéristique de superparamagnétisme. Notons que l'aimantation est supérieure en 2ème décharge par rapport à la première décharge.

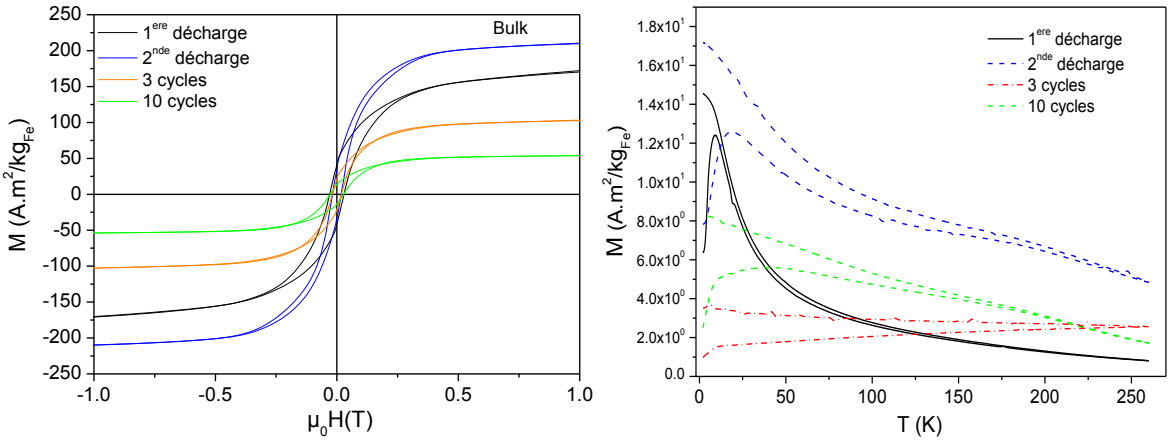


Figure 42 : Courbe d'hystérésis et de ZFC/FC après plusieurs cycles.

Des échantillons ont été mesurés après 1, 2, 3 et 10 décharges pour étudier le vieillissement du matériau étant données les pertes en capacité très importantes observées au delà du 10eme cycle (figure 42). L'aimantation très importante correspondant à 96% de fer (205 A.m²/Kg) dans l'électrode en 2eme décharge n'est plus que de 48 A.m²/Kg soit 22% de fer en fin de 10eme cycle. Les courbes de ZFC/FC montrent une augmentation de la taille de particules (figure 43) caractéristique d'un phénomène de coalescence des particules de fer au fur et à mesure des cycles. Au 10eme cycle, la température de blocage dépasse la température ambiante indiquant ainsi un comportement ferromagnétique avec des propriétés proches de celle du fer métallique massif.

A l'aide des données issues des courbes ZFC/FC et en utilisant la formule ci-dessous :

$$v_m(T) = \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_o}\right)\frac{k_B(T-\theta)}{K_{eff}}$$

Où τ_m est le temps de mesure (100s), τ_0 est le temps de relaxation des particules (10^{-12} et 10^{-10} s), K_b est la constante de Boltzmann, θ la température de Weiss et K_{eff} le coefficient d'anisotropie), nous avons calculé la taille des particules de fer à la fin de chaque décharge sur les 10 premiers cycles. Nous observons une croissance linéaire de cette taille de particule au fur et à mesure des cycles sur la figure 43. Pour les échantillons prélevés lors des premiers cycles, on observe une diminution de la taille de particule de fer en première décharge, et une augmentation lors de la première charge. Ceci indique que les particules de Fer les plus petites (environ 3nm) réagissent avec Li_3Sb pour former la phase ternaire alors que les plus grosses (4nm) ne réagissent plus. Ces tailles de particules ont été comparées au ratio fer de cœur/fer de surface observé en spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe.

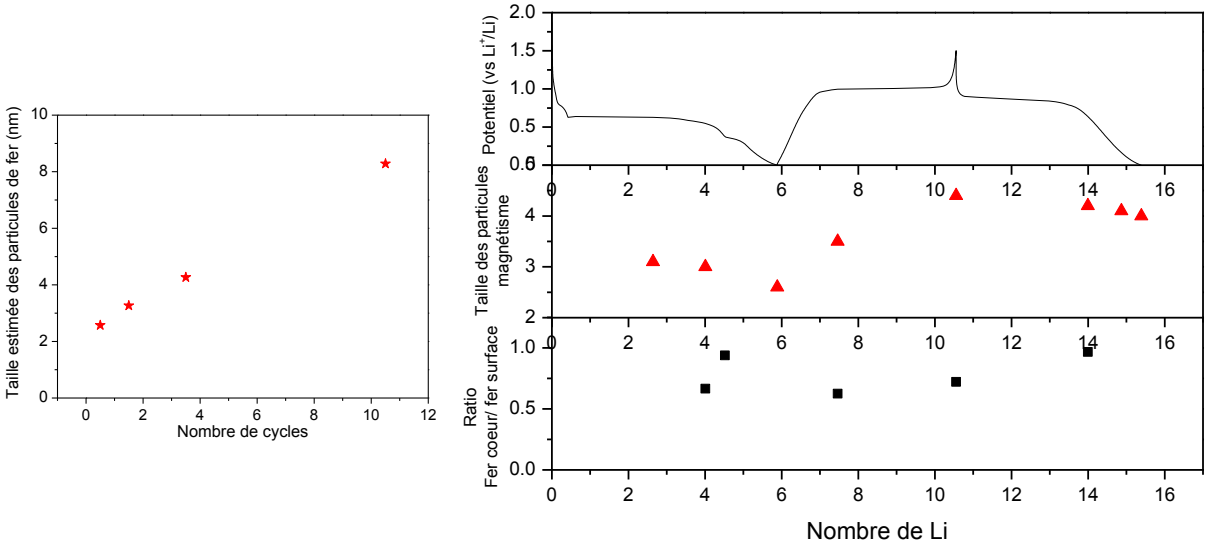


Figure 43 : Estimation de la taille des particules de fer obtenue par les mesures magnétiques au fur et à mesure des cycles. Estimation du ratio fer de cœur/fer de surface obtenu par spectroscopie Mössbauer.

Cette croissance de la taille des particules en fonction du nombre de cycles est à corréler avec l'agrégation des particules de fer dans le matériau.

Ces mesures permettent de compléter ou confirmer l'information que nous avions par DRX et spectroscopie Mössbauer, notamment par rapport à l'intervention de la phase ternaire dans le mécanisme. Rappelons que la phase ternaire n'est pas magnétique à 77K, ni à 300K.

Au travers de ce chapitre, nous avons étudié le mécanisme en cyclage de deux composés isotypes structuraux $NiSb_2$ et $FeSb_2$ (orthorhombique, groupe d'espace Pnnm) pour évaluer l'impact du métal de transition qui, rappelons le, ne forme pas d'alliages avec le lithium. Dans le tableau 9 ci-dessous sont récapitulés les différents mécanismes pour chacun de ces matériaux.

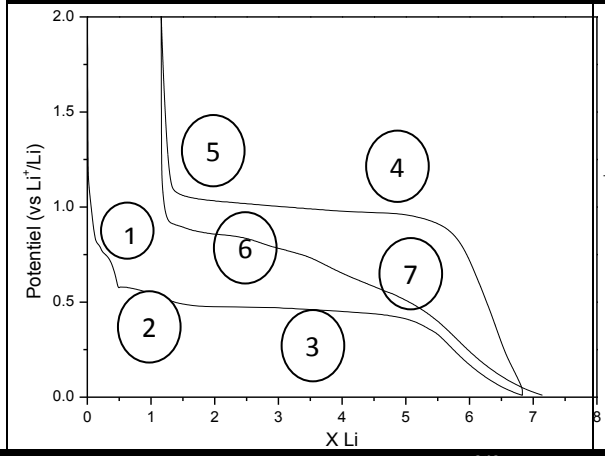
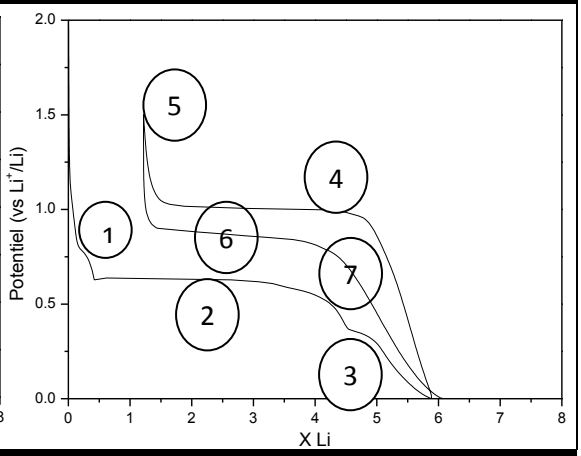
$NiSb_2$			$FeSb_2$	
Courbe Galvanostatique				
				
1^{ere} décharge				
Zone	Potentiel/Li	Phénomènes	Potentiel/Li	Phénomènes
1	0.5Li	Formation de la SEI	0.5Li	Formation de la SEI
2	0.5-1Li	Réaction type solution solide $NiSb_2 \rightarrow Li_xNiSb_2$	0.5Li-4 Li	Transformation/Réduction de la phase $FeSb_2$ en une nouvelle phase $Li_xFe_ySb_2$
3	1Li-7Li	Réaction de conversion $Li_xNiSb_2 \rightarrow Li_3Sb + Ni°$	4Li-6Li	Déplacement/conversion $Li_xFe_ySb_2 \rightarrow Li_3Sb + Fe°$
1^{ere} charge				
4	7Li-3.5Li	Conversion de Li_3Sb +Ni° en $NiSb_2$ sous sa forme Haute Pression	6Li-3Li	Transformation du composite Li_3Sb/Fe en $Li_xFe_ySb_2$
5	3.5Li-1.2Li	Conversion de Li_3Sb en Sb	3Li-1.3Li	Conversion de $Li_3Sb \rightarrow Sb$ (amorphe en DRX)
2^{eme} décharge				
6	1.2Li-3.5Li	Transformation $Sb \rightarrow Li_2Sb \rightarrow Li_3Sb$	1.3Li-3.5Li	Transformation $Sb \rightarrow Li_2Sb \rightarrow Li_3Sb$ °
7	3.5Li-7Li	Conversion $NiSb_2$-HP $\rightarrow Li_3Sb + Ni°$.	3.6Li-6.3Li	Conversion $Li_xFe_ySb_2 \rightarrow Li_3Sb + Fe$

Tableau 9: Tableau récapitulatif des phénomènes se produisant le long du cycle de $NiSb_2$ et $FeSb_2$ (par un souci de clarté, les stœchiométries ne sont pas ajustées)

Si les mécanismes apparaissent assez clairement lors de la décharge, en charge, ils sont beaucoup moins clairs.

Pour $NiSb_2$, nous avons vu d'abord la conversion d'une partie de Li_3Sb en $NiSb_2$ désordonné et déstructuré (forme haute pression) et ensuite l'oxydation de Li_3Sb résiduel en Sb.

$$2\ Li_3Sb + Ni° - 5.5Li \rightarrow NiSb_{2-x}\text{-}HP + Sb$$

Pour $FeSb_2$, la phase ternaire lithiée est restructurée en début de charge à partir de Li_3Sb/Fe en consommant une partie du fer. Ensuite cette phase s'amorphise et Li_3Sb restant s'oxyde en Sb.

$$Li_3Sb + Fe° - 5Li \rightarrow Li_4Fe_{1-y}Sb_2\ (+\ y\ Fe°)$$

$$Li_3Sb \rightarrow Sb$$

En 2eme décharge, après la formation des alliages Sb → Li_2Sb → Li_3Sb, la phase $Li_4Fe_{1-y}Sb_2$ est de nouveau convertie en Li_3Sb/Fe. Le mécanisme en 2eme décharge se résume au mécanisme suivant :

$$Sb \rightarrow Li_2Sb \rightarrow Li_3Sb$$

$$Li_4Fe_{1-y}Sb_2 \rightarrow Li_3Sb + Fe°$$

La réversibilité des cycles repose donc sur la structuration/déstructuration d'alliages Li_xSb et sur la réaction de déplacement $Li_4Fe_{1-x}Sb_2 \leftrightarrow Li_3Sb + Fe$. Les mesures ZFC/FC ont montré que les particules de fer s'agglomèrent après quelques cycles et deviennent donc probablement moins réactives pour former la phase ternaire. La mauvaise tenue en capacité peut être corrélée à cette agglomération des particules métalliques.

Bien qu'isostructurales ces phases présentent deux mécanismes différents, avec la formation de deux nouvelles phases ternaires lithiées, $Li_{0.5}NiSb_2$ isotructurale de $NiSb_2$ et $Li_4Fe_{0.5}Sb_2$ isotructurale de Li_3Sb. Il apparait qu'une phase $NiSb_{2-x}$ ou $Li_\varepsilon NiSb_{2-x}$ soit reformée en première charge et soit probablement à l'origine de la bonne réversibilité des processus (meilleure tenue en cyclage). Pour la phase au fer, la phase ternaire est reformée mais est très peu active sur les cycles suivants. La phase ternaire $Li_4Fe_{0.5}Sb_2$ ne montre pas du tout la stabilité des phases ternaires phosphures isotypes (Li_xTiP_4, Li_xMnP_4…). Alors que ces dernières sont le siège d'un échange important de lithium (de 1 à 10 Li) sans que la structure locale ne soit détruite, la phase $Li_4Fe_{0.5}Sb_2$ est amorphisée partiellement (0-2V) ou totalement (0.4V-2V) en charge. Elle est néanmoins encore active en seconde décharge (0-

2V). Aucune réaction redox n'est possible à partir de cette "boite" cfc d'antimoine sans détruire la structure (ce qui était le cas des phosphures).

Il parait intéressant de voir quel mécanisme se met en place quand les deux types de métaux fer et nickel se partagent les sites octaédriques MSb_6 de la structure marcassite. Ainsi les phases $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ et $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$ vont maintenant être étudiées.

CHAPITRE QUATRE

"Le vrai chercheur doit savoir faire attention aux signes qui reveleront l'existence d'un phenomene auquel il ne s'attend pas"

Louis Leprince-Ringuet

Ce chapitre est consacré à l'étude des mécanismes électrochimiques qui ont lieu lors des processus de charge/décharge des électrodes à base de phase ternaire $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$, $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$.

I- Etude des systèmes ternaires $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ et $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux deux systèmes ternaires $Ni_xFe_{1-x}Sb_2$ préparés en tube scellé ou en mécanosynthèse. Les mêmes caractérisations que celles vues précédemment ont été utilisées pour suivre ces mécanismes.

1- Etude du système $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$

1.1- Propriétés électrochimiques

i. Courbes de cyclages

Les courbes U(x) en mode galvanostatique sur la fenêtre de potentiel (2V-0.01V) présentées figure 1, utilisent $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ obtenu par voie céramique comme matériau actif à différents régimes de décharge/charge (C, C/3, C/10 et C/20). Les meilleures performances électrochimiques sont obtenues pour le régime C/20, avec une insertion de 7 lithium par unité formulaire en 1^{ere} décharge (640 mAh.g^{-1} soit 5000 mAh.cm^{-3}). En charge, ce matériau est capable de restituer 5 lithium par unité formulaire, ce qui correspond à une perte au premier cycle de 140 mAh.g^{-1} soit 21% (ou 17% si l'on considère l'apport du carbone en additif). Au delà de ce premier cycle la capacité est maintenue aux alentours de 480 mAh.g^{-1} pendant plus de dix cycles. Au delà du dixième cycle, la capacité chute rapidement pour n'être plus que de 120 mAh.g^{-1} au 30eme cycle. Un cyclage sur une fenêtre de potentiel restreinte a été effectué afin de supprimer le 2eme plateau de potentiel [2V-0.45V]. Sur cette courbe galvanostatique en régime C/10, on note une insertion de 4 lithium par unité formulaire et une perte irréversible au premier cycle de l'ordre de 2 lithium. La capacité est cependant maintenue pendant plus de quinze cycles aux alentours de 130 mAh.g^{-1}.

L'analyse de la courbe galvanostatique en régime C/20 (régime pour lequel les plateaux de potentiel sont les mieux définis) montre un épaulement entre 0.8V et 0.6V au

tout début de la décharge correspondant vraisemblablement à la formation de la SEI et pouvant consommer jusqu'à 1 lithium. Ce phénomène a déjà été rencontré dans le système Fe-Ni-Sb et avait été identifié par RMN et attribué à la SEI. Comme dans le cas de $NiSb_2$, une courbe avec potentiel variable serait caractéristique d'une solution solide entre 0.6Li et 1.2Li. Au-delà, un premier plateau de potentiel apparait à 0.6V, et correspond à une réaction avec un nombre de lithium variable en fonction du régime (de 1.2Li à 4.3Li en C/20), similaire à celui observé dans $FeSb_2$ ($FeSb_2$ → $Li_xFe_ySb_2$). Un deuxième plateau de potentiel à 0.37V également similaire à celui de $FeSb_2$ s'étend sur 1 Li en régime C/20 (figure 4). En charge, comme pour les binaires un processus semble apparaitre autour de 1V correspondant à l'extraction de 4.5Li. Pour la 2eme décharge, les deux premiers plateaux (0.85V et 0.78V) sont similaires à ceux rencontrés lors de la 2eme décharge de $NiSb_2$ et $FeSb_2$, et sans doute attribuables à la formation des alliages Li_2Sb, Li_3Sb à partir de Sb (figure 2). Le 3eme pic à 0.57V pourrait correspondre à celui observé dans l'électrode $NiSb_2$, assimilé à la réaction "$NiSb_{2-x}$" → Li_3Sb + Ni°. La comparaison des trois dérivées en première décharge, en première charge et en 2eme décharge, montre une probable "mixité" des phénomènes au sein de la phase ternaire (figure 2).

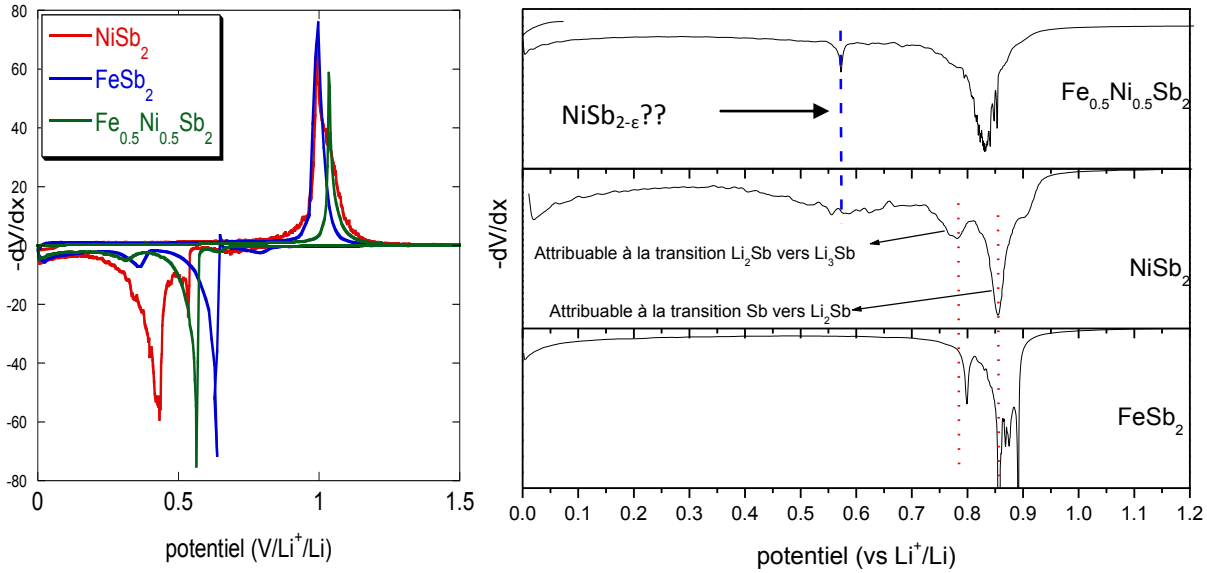


Figure 2 : Comparaison des courbes dérivées pour les trois systèmes isostructuraux pour le 1er cycle (à gauche). Comparaison des courbes dérivées en 2eme décharge pour les 3 systèmes (à droite).

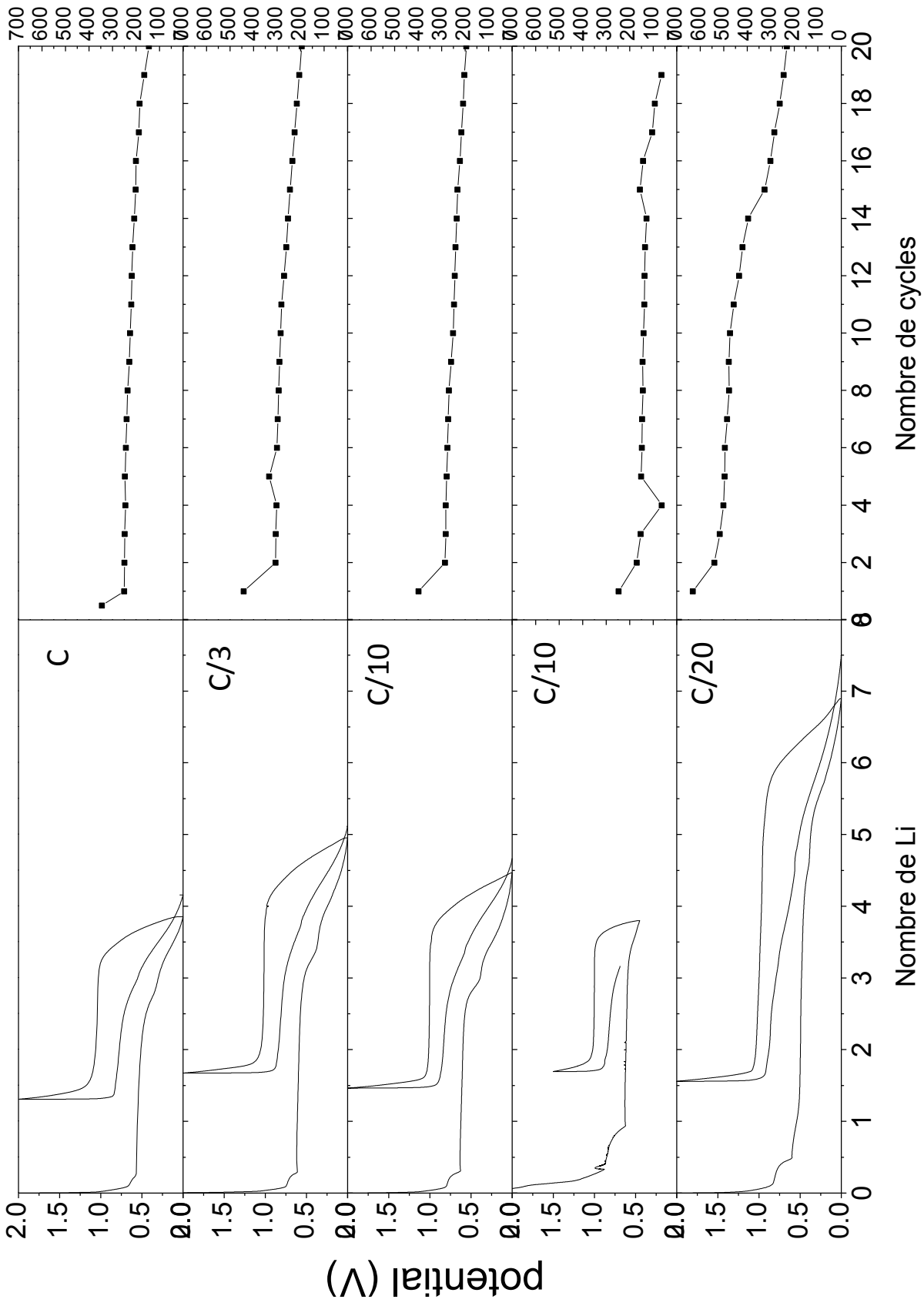


Figure 1 : Courbe de potentiel (décharge/charge) en mode galvanostatique d'une cellule Swagelok utilisant comme électrode positive la phase $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$ à différents régimes avec la tenue en capacité correspondante.

La figure 3&4 montre clairement que les phénomènes lors du 1er cycle sont assez similaires à ceux observés pour $FeSb_2$, avec un processus B/B' correspondant à la conversion réversible phase ternaire ou quaternaire ↔ Li_3Sb + Fe°/Ni°. Rien n'exclut qu'en plus un phénomène d'insertion du lithium se fasse en tout début de décharge (dont le pic caractéristique serait compris dans le pic très large A, à 0.6V). Par contre, il est notable qu'aucun pic à ≈ 0.5V caractéristique de Li_xNiSb_2 → Li_3Sb + Ni° n'apparait. Peu d'informations peuvent être tirées du pic multiple A' à 1-1.1V en charge, mais la seconde décharge semble caractéristique de la formation des alliages de Sb (A'') et de la réaction B'' caractéristique de la lithiation de "$NiSb_{2-x}$" et ou de la transformation de la phase ternaire (quaternaire) ↔ Li_3Sb + M°. Aucun pic n'apparait vers 0.8V, comme c'était le cas pour $FeSb_2$.

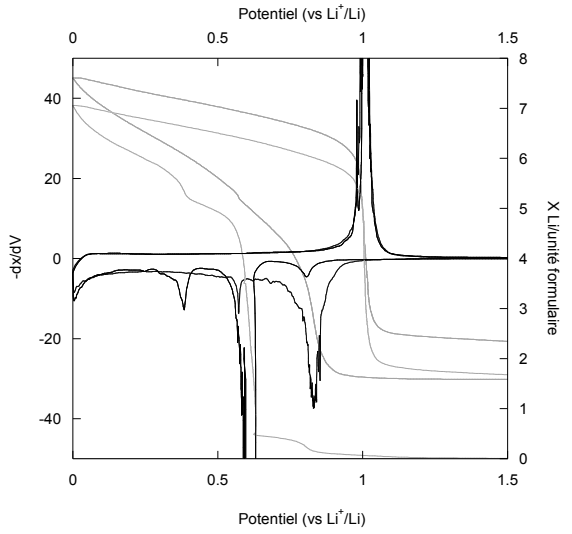


Figure 3 : Courbe de dérivée (décharge/charge pour les deux premiers cycles) en mode galvanostatique de $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$/Li.

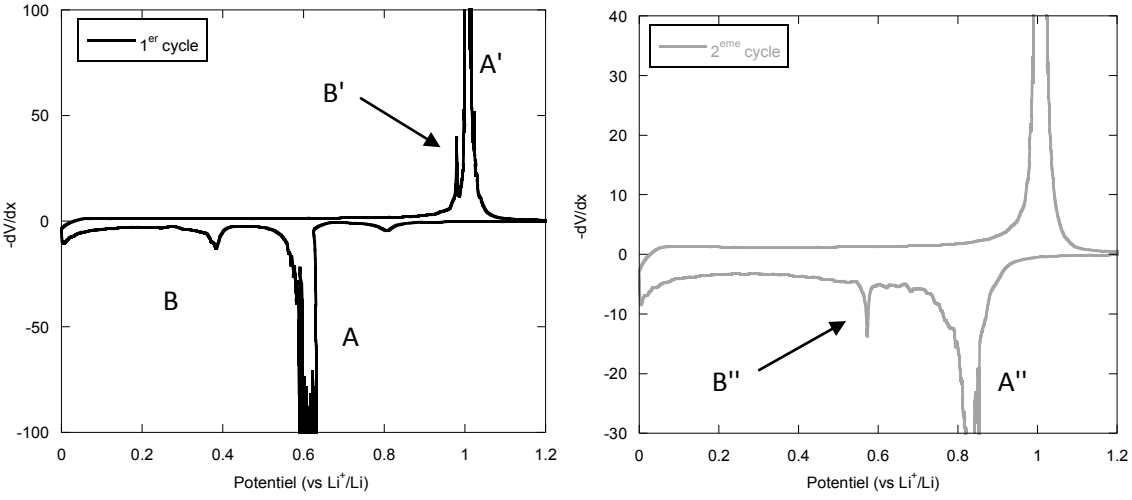


Figure 4 : Courbe de dérivée (décharge/charge) en mode galvanostatique d'une cellule $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$/Li (1er cycle, à gauche, 2eme cycle à droite)

	Processus dans la fenêtre 0V-2V				Capacité (mAh.g^{-1}) / (mAh.cm^{-3})					
	Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1er cycle		Perte au 1er cycle (%)		Capacité au 10eme cycle	
$Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$-HT	A	0.60V	-	-	C/20	C/10	C/20	C/10	C/20	C/10
	B	0.38V	-	-	540	300	120	140	490	200
	C	-	0.97V	-						
	D	-	1.01V	-						
	E	-	-	0.85V						
	F	-	-	0.82V						
	G	-	-	0.57V						
	Processus dans la fenêtre 0V-2V				**Capacité (mAh.g^{-1}) / (mAh.cm^{-3})**					
	Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1er cycle		Perte au 1er cycle (%)		Capacité au 10eme cycle	
$Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$-BM	A	0.82V	-	-	C/20	C/10	C/20	C/10	C/20	C/10
	B	0.75V	-	-	-	350/	-	300	-	30
	C	0.48V	-	-						
	D	-	0.99V	-						
	E	-	-	0.82V						
	F	-	-	0.74V						
	G	-	-	0.49V						
	Processus dans la fenêtre 0.25V-2V				**Capacité (mAh.g^{-1}) / (mAh.cm^{-3})**					
	Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1er cycle		Perte au 1er cycle (%)		Capacité au 10eme cycle	
$Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$-HT	A	0.61V	-	-	C/20	C/10	C/20	C/10	C/20	C/10
	B	0.47V	-	-	-295/ 2360	-	-22	-	-250/ 2000	
	C	-	1.01V	-						
	D	-	-	0.87V						
	E	-	-	0.80V						

Tableau 1 : Capacité spécifique et processus électrochimique de la phase $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$ en fonction du régime et de la fenêtre de potentiel

L'ensemble des propriétés électrochimiques de ce système ternaire est regroupé dans le tableau 1.

Pour les régimes plus rapides C ou C/3, la capacité irréversible au premier cycle est identique par rapport au régime C/20, et la cyclabilité relativement bonne sur une quinzaine de cycle.

L'épaulement en début de processus caractéristique de la formation de la SEI apparait d'autant plus important que le régime est lent.

ii. Courbe électrochimique en mode GITT

Afin d'étudier la relaxation des matériaux, des mesures en mode GITT ont été entreprises pour atteindre l'équilibre thermodynamique du matériau $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$. Les mêmes remarques que pour $FeSb_2$ et $NiSb_2$ peuvent être faites :

- Formation de la SEI avec une très forte polarisation
- Plus grande polarisation sur la conversion → Li_3Sb + M°
- Capacité irréversible moins importante dans ces conditions "relaxées" sur la fenêtre [2V-0.45V]

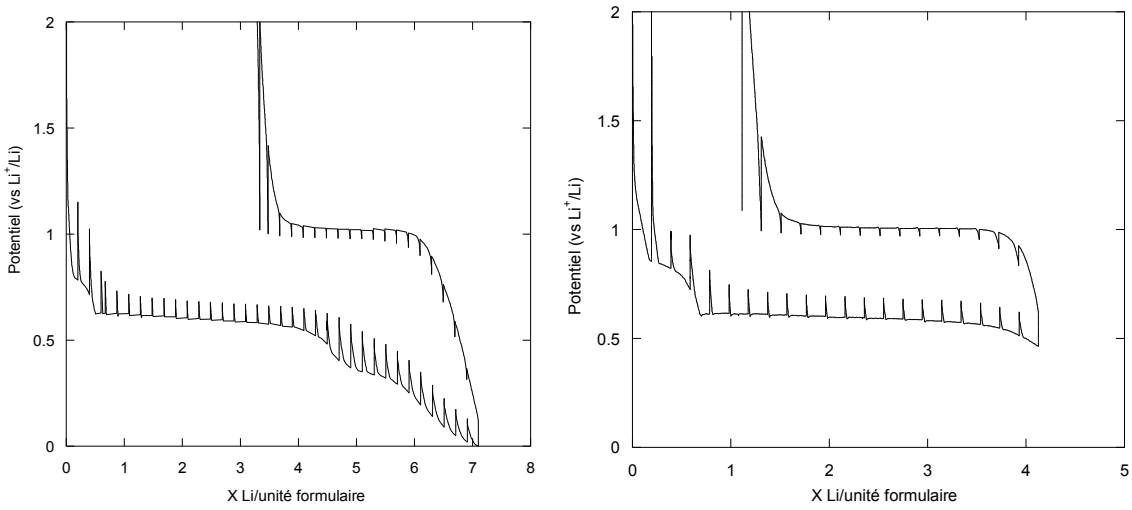


Figure 5 : Courbe galvanostatique en régime GITT (décharge/charge) d'une cellule Swagelok utilisant comme électrode positive la phase $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$ à gauche [2V-0.01V] (régime C/20, relaxation 10h) et à droite [2V-0.45V] (régime C/20, relaxation 10h)

iii. Tenue de cyclage avec changement de régime

La cyclabilité de ce matériau en fonction du régime a été testée (Figure 6). Après une perte au premier cycle assez importante comme pour $NiSb_2$, mais différemment de $FeSb_2$, la

capacité se maintient assez bien sur les dix premiers cycles en C/20 (perte de 50 mAh.g^{-1}) par contre comme précédemment observé pour $NiSb_2$, le régime C/10 est très mal toléré avec une chute de 450 mAh.g^{-1} à 200 mAh.g^{-1} après le 10eme cycle.

Pour les trois régimes C/3, C et 3C, la capacité est ensuite parfaitement maintenue respectivement à 95 mAh.g^{-1}, 40 mAh.g^{-1} et 10 mAh.g^{-1} pendant les 10 cycles. Seul le changement de régime provoque une baisse de la capacité.

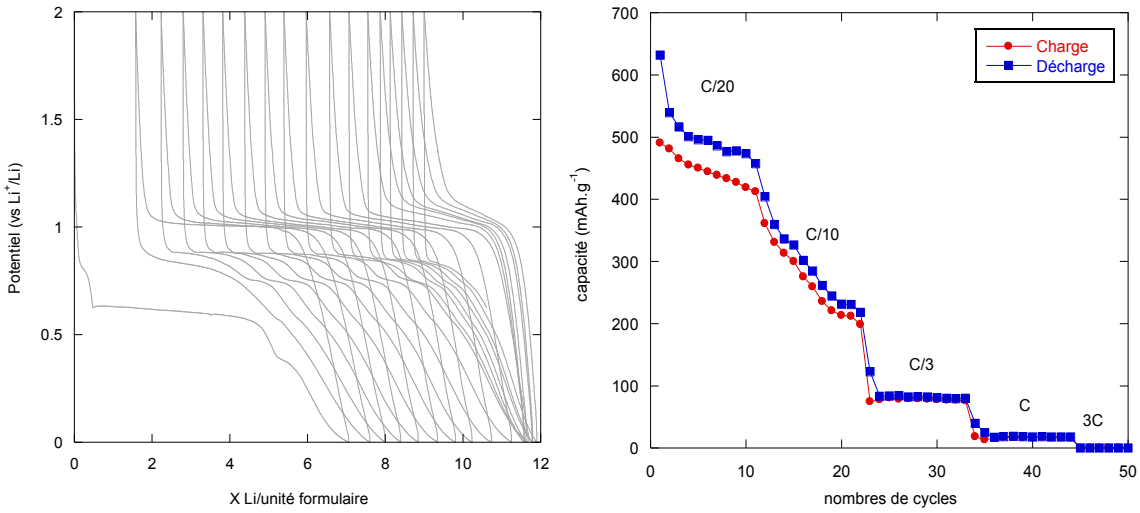


Figure 6 : Courbe galvanostatique de $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$/Li avec changement de régime de cyclage (à gauche) et la tenue en capacité correspondante (à droite).

iv. Comparaison de $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ avec $FeSb_2$+$NiSb_2$

Poursuivant notre volonté de compréhension des mécanismes, nous avons comparé la réaction de $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ avec celle d'un mélange équimolaire de $FeSb_2$/$NiSb_2$ de même stœchiométrie globale (Figure 7).

La courbe galvanostatique (C/10) et la courbe dérivée de ($FeSb_2$/$NiSb_2$)/Li présentent les phénomènes attendus pour $NiSb_2$ et $FeSb_2$, à des potentiels différents de ceux observés dans le ternaire $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ confirmant ainsi qu'en première décharge la réaction de la phase $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ et du composite $NiSb_2$/$FeSb_2$ (même structure isotype) n'est pas équivalente, c'est clairement le métal de transition et la structure électronique de l'antimoine qui détermine le potentiel de première décharge. Par contre la charge et la seconde décharge sont quasiment identiques dans les deux cas. Remarquons que la tenue en cyclage du composite est moins bonne que celle de la phase ternaire. En conclusion, une

fois la première décharge passée, on a le même mécanisme de cyclage, pourtant les interfaces doivent être différentes puisque la cyclabilité est meilleure pour la phase ternaire. Des calculs théoriques des structures électroniques (structure de bandes, DFT) devraient nous aider à comprendre ces phénomènes.

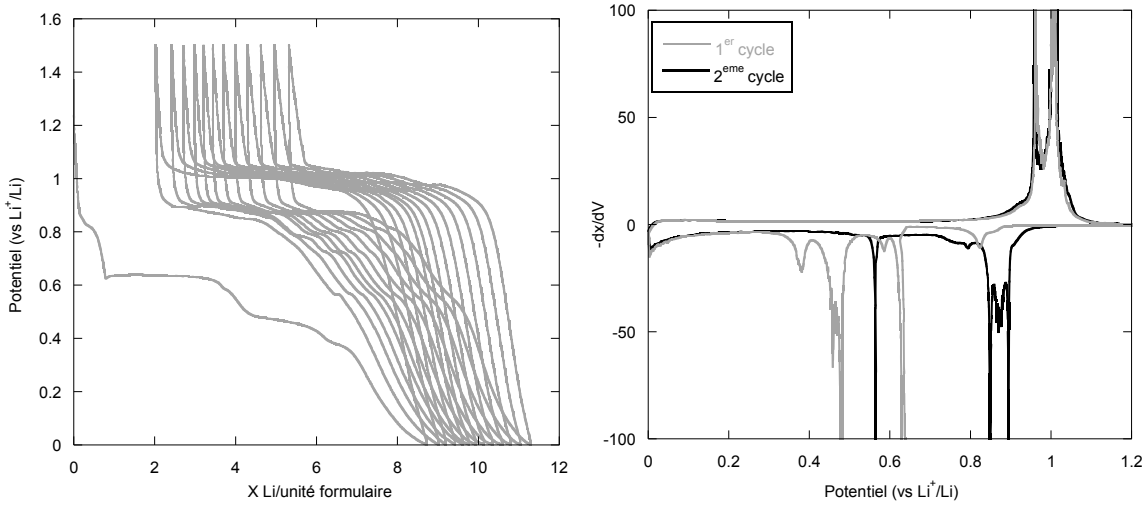


Figure 7 : Courbe galvanostatique d'un mélange $FeSb_2$ et $NiSb_2$ à gauche, avec la dérivée correspondante à droite.

1.2- Analyse du mécanisme électrochimique

i. DRX *in-situ*

L'ensemble des diffractogrammes le long de la décharge/charge est présenté figure 8 pour le ternaire $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ sur la fenêtre de potentiel [2V-0.01V]. L'insertion des premiers 0.5 Li ne montre aucun changement des pics de diffraction, validant ainsi l'hypothèse de la formation de la SEI en tout début de cyclage. On constate ensuite un petit décalage des pics de diffractions vers les bas angles.

Matériau	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å^3)
$Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$	5.638	6.424	3.357	121.6
$Li_{0.5}Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$	5.662	6.505	3.342	122.7

Tableau 2 : Affinement des paramètres de maille de $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ après insertion de 0.5Li.

Les paramètres de maille de cette nouvelle phase sont sensiblement modifiés par rapport à ceux du matériau de départ, et on note une expansion de volume de seulement 1.8% légèrement supérieure à celle observée pendant le cyclage de $NiSb_2$ (tableau 2). Après

cette insertion type solution solide, on voit disparaitre cette phase au profit de nouveaux pics de diffraction qui, comme dans le cas de $FeSb_2$, sont indexés dans le même groupe d'espace (Fm3m) que Li_3Sb. Cette phase lithiée que nous appellerons X' ($Li_4Fe_{0.5}Sb_2$ dans le cas de $FeSb_2$ et vraisemblablement quaternaire dans le cas présent $Li_4Fe_{0.25}Ni_{0.25}Sb_2$) croit jusqu'à la fin du premier plateau à 0.6V soit l'équivalent de 4Li. A l'issue de ce processus biphasé, les pics de diffraction attribués au matériau de départ ont complètement disparu. Pour le reste du cyclage, à l'identique de $FeSb_2$, on observe un déplacement des pics de Bragg de la phase inconnue X' vers les bas angles, indiquant une expansion volumique de cette phase. En fin de décharge la phase cubique Li_3Sb est identifiée.

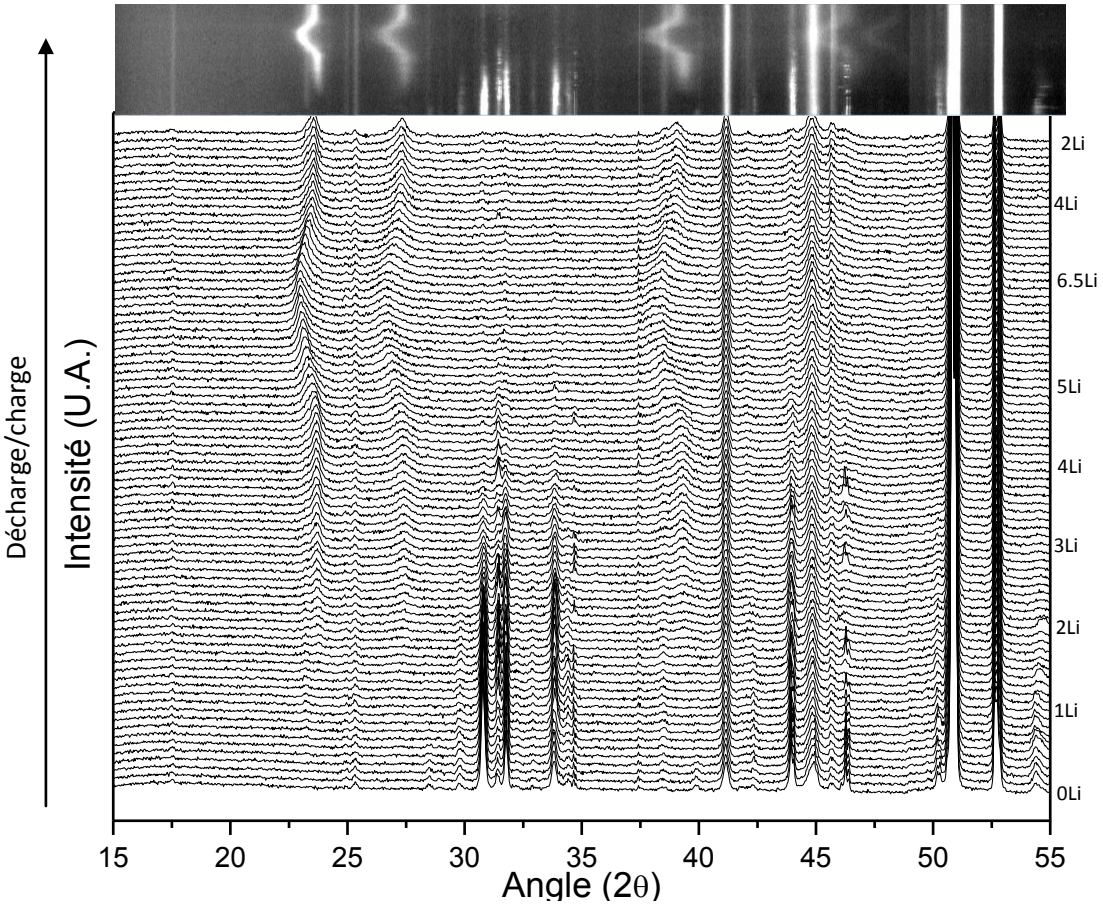


Figure 8 : DRX in-situ de la phase $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ lors pendant la décharge et la charge de la batterie

En charge, les phénomènes sont identiques à ceux observés pour $FeSb_2$ avec le déplacement vers les hauts angles des pics de Bragg de Li_3Sb indiquant un retour vers la phase X. Par contre en deuxième partie de décharge, on ne note aucune amorphisation de la phase X' comme dans le cas de $FeSb_2$ (*p.220*). Sur la figure 9, représentant le diffractogramme de la fin de charge, on remarque en plus des pics correspondant à X', des pics mal définis, faibles

en intensité qui pourraient correspondre à de l'antimoine (pic à 28.4°) et possiblement à la phase $NiSb_2$ sous sa forme haute pression ($NiSb_{2-\varepsilon}$ à 31.5° et 45-46°).

L'analyse en DRX in-situ de la batterie $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$/Li sur une fenêtre de potentiel restreinte [2V-0.45V] a été réalisée (figure 10) et montre des résultats identiques à ceux obtenus pour $FeSb_2$/Li avec une amorphisation totale de la phase X' en charge.

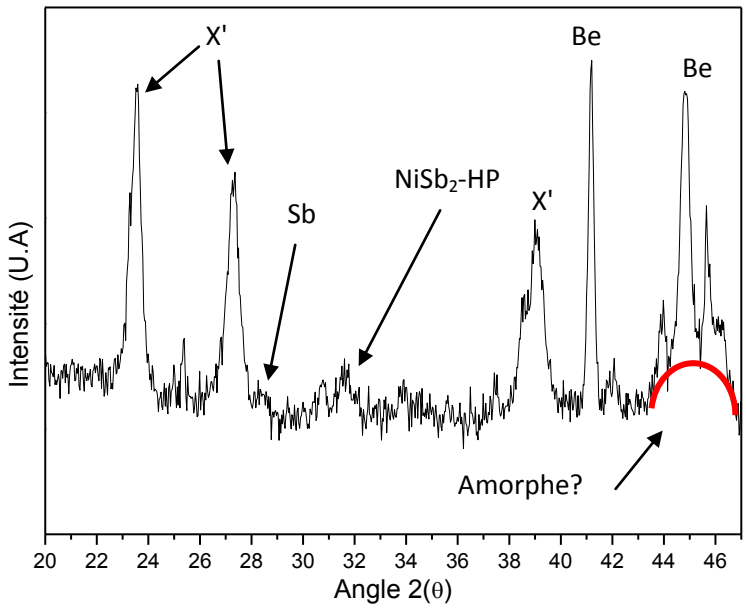


Figure 9 : DRX *in-situ* de la fin de charge de la phase $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$.

Lors de la 2eme décharge, on voit la modification immédiate de la phase X en Li_3Sb.

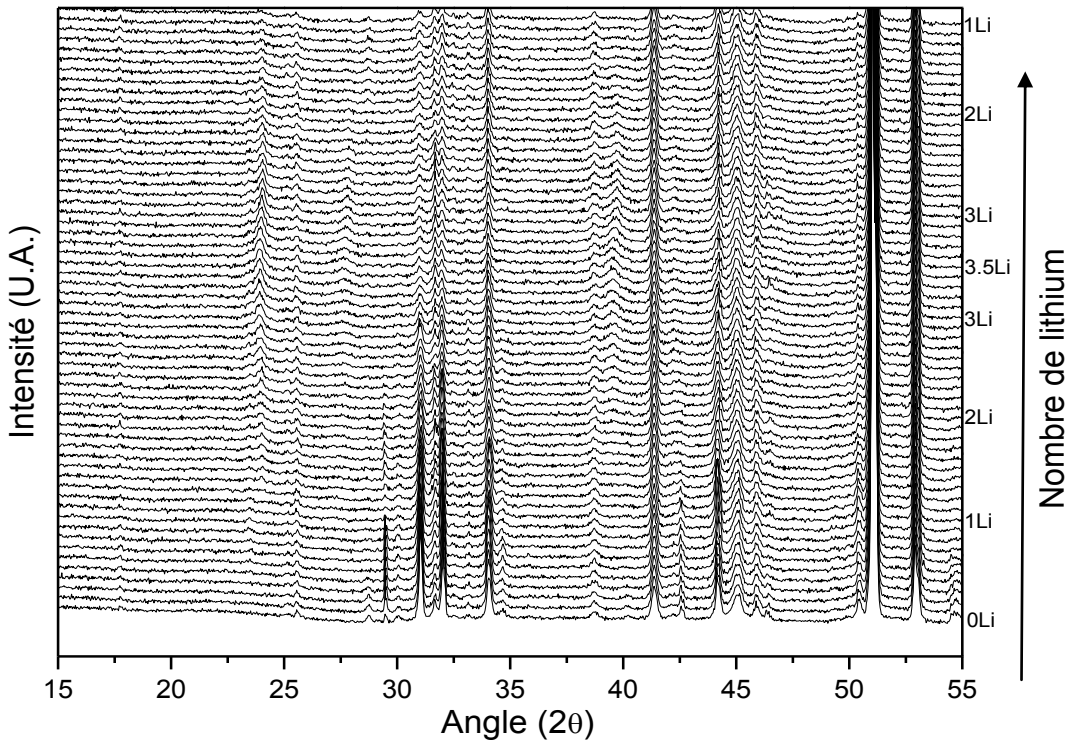


Figure 10 : DRX *in-situ* de la phase $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ sur la fenêtre de potentiel [2V-0.45V].

Les paramètres de maille de la phase X formée pendant la décharge de la batterie $FeSb_2$/Li, quelle que soit la fenêtre de potentiel, sont plus petits que ceux de Li_3Sb (variation du volume de la maille ΔV=3.6%) (figure 11) alors que la phase ternaire X' formée à partir de $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ présente un paramètre de maille intermédiaire (ΔV=2% /Li_3Sb). La figure 11 montre, au travers de l'évolution du paramètre de maille a de X' à Li_3Sb, un mécanisme identique à celui de $FeSb_2$.

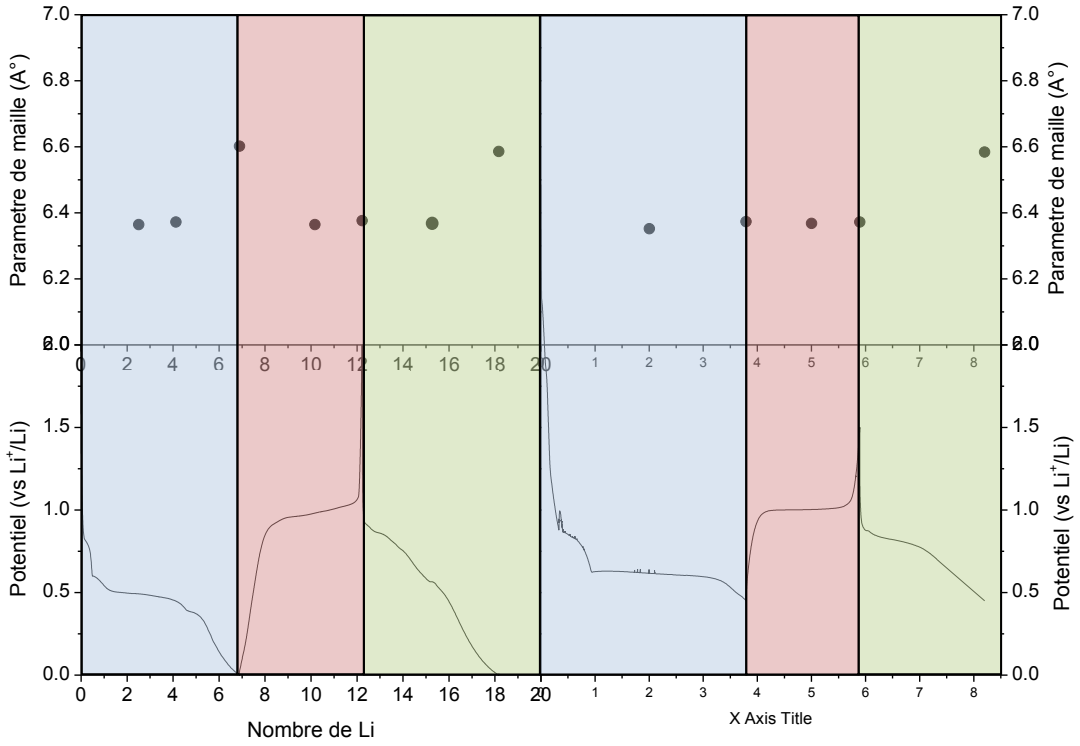


Figure 11 : Affinement de paramètres de maille de la phase $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ et de la phase X' sur la fenêtre de potentiel [2V-0.01V] et [2V-0.45V].

ii. Propriétés magnétiques ex-situ du fer et du nickel

Les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions que celles décrites au *chapitre 3 p 235*. La seule différence c'est qu'ici deux éléments sont sondés au SQUID le fer et le nickel, les mesures sont alors ramenées à la masse effective de fer et de nickel.

Pendant la première décharge de la batterie $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$/Li (figure 12), la valeur de l'aimantation augmente en fonction du nombre de lithium inséré, indiquant la formation de fer et/ou de nickel métallique. Le taux de fer/nickel augmente de 0 A.m²/Kg pour le matériau de départ à 26 A.m²/kg pour l'électrode en fin de premier plateau de potentiel à 0.57V (A). En début de deuxième plateau à 0.28V (B), on constate un taux de fer/nickel quasi constant avec un taux de 33 A.m²/kg. La différence arrive en fin de décharge où l'on a vu en DRX in-

situ mais aussi en spectroscopie Mössbauer que l'on créé un mélange Li_3Sb et particules de fer (le nickel étant indétectable par ces deux techniques). Les mesures de susceptibilité magnétique montrent un taux de fer/nickel de l'ordre de 70 A.m²/kg à la fin de la première décharge, ce qui est presque 3 fois moins élevé que pour $FeSb_2$.

Pendant la charge de la batterie (figure 12), le taux de fer/nickel bouge peu en début de processus. La phase X' n'est probablement reformée (d'après les DRX) qu'en faible quantité (plateau à 1V). De 1 à 1.5V, l'aimantation continue de diminuer dans les mêmes proportions.

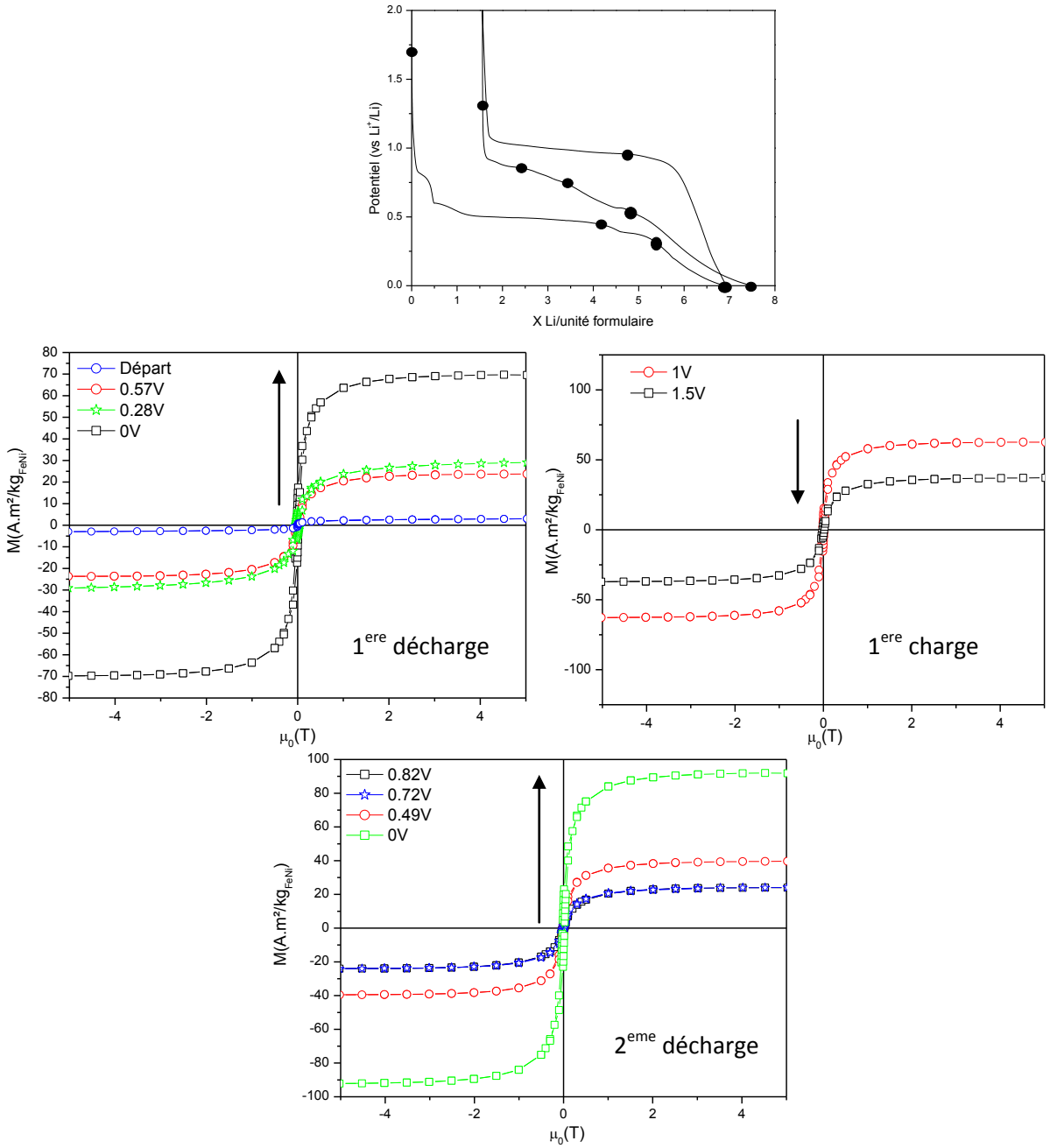


Figure 12 : Courbe galvanostatique et Cycles d'hystérésis mesurés à 2K pour différentes coupures de la batterie $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$/Li.

En fin de charge à 1.5V, l'aimantation est de 44 A.m²/kg c'est-à-dire quasiment moitié moins qu'en fin de décharge, indiquant la restructuration de la phase X' et de même que pour $FeSb_2$, la totalité du fer et/ou du nickel n'a pas réagi lors du processus d'oxydation.

En 2eme décharge, l'aimantation est très peu modifiée par les processus à 0.82V (A'') et 0.72V (comme attendu pour Sb → Li_2Sb → Li_3Sb). Pour la suite des processus à 0.49V (B''), à partir de 0.49V jusqu'à 0.0V, on voit une augmentation de l'aimantation en fonction du nombre de lithium qui réagit pouvant correspondre à la conversion X' → Li_3Sb + Fe/Ni et éventuellement à la réaction de $NiSb_{2-x}$-HP (possiblement formée en fin de charge) en Li_3Sb + Ni.

Des mesures de ZFC/FC ont été effectuées. Les courbes (figure 13) de variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température montrent des températures de blocage différentes selon les échantillons, indiquant des tailles de particules différentes.

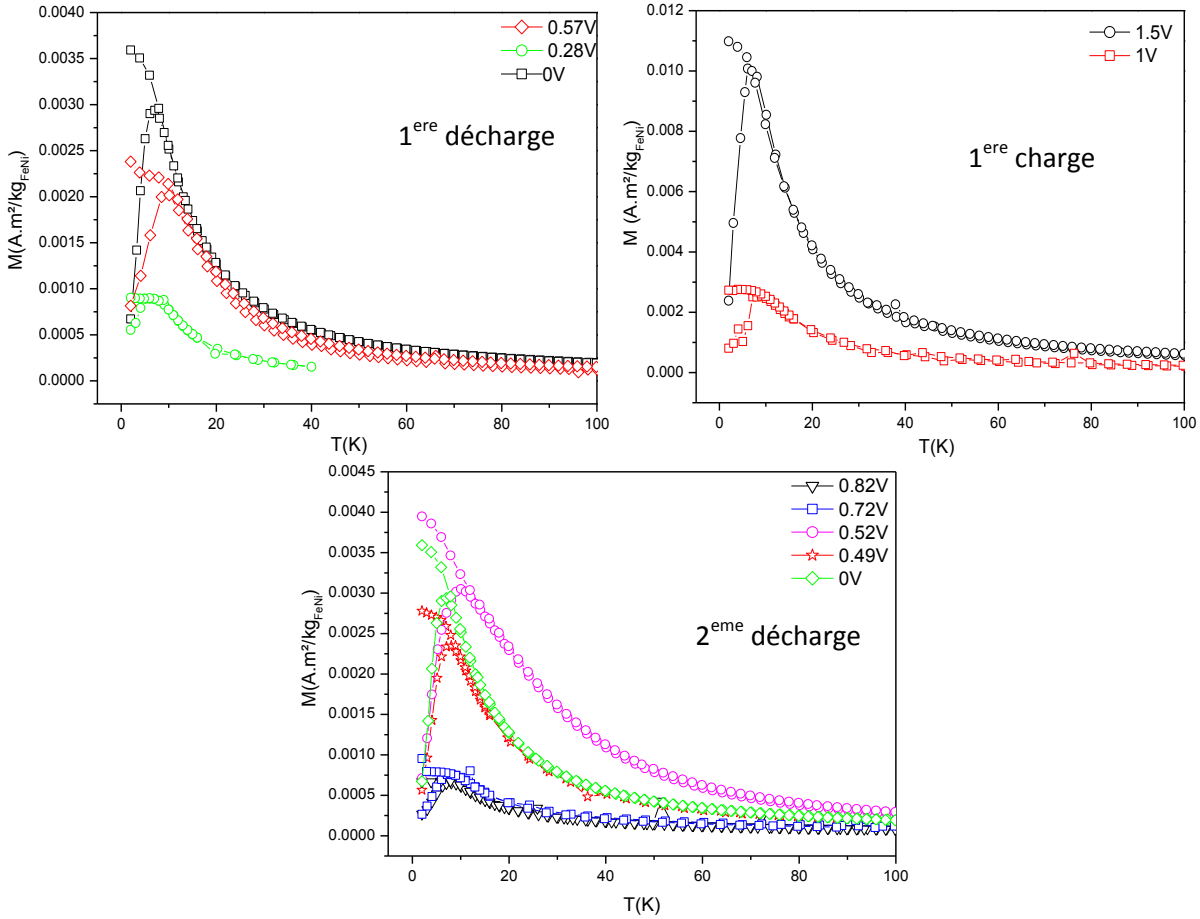


Figure 13 : Evolution des courbes ZFC/FC au cours des différentes charges et décharges de la batterie $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$/Li.

Ainsi le long de la décharge, on constate que l'échantillon à x= 4 Li a une température de blocage proche de 15K, alors que pour les deux échantillons suivants cette température

est inférieure à 10K, ce qui signifie des tailles de particules très petites en fin de décharge de l'ordre de 4 nm. Lors de la charge suivante, les particules ne semblent pas évoluer puisque les températures de blocage restent inférieures à 10K. Lors de la 2eme décharge, les températures de blocage sont toutes inférieures à 10K sauf la coupure à 0.52V qui a une température de blocage proche de 15K, indiquant des particules légèrement plus grandes que celles rencontrées en fin de décharge.

2- *Le système $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ (mécanosynthèse)*

La phase $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ a été synthétisée également par mécanosynthèse et les tests électrochimiques montrent dans ce cas des plateaux très mal définis (attendu pour ce type de morphologie). Lors de la décharge en régime C/10, le matériau insère plus de 8.5 Lithium/unité formulaire et en restitue 4.5 lors de la charge ce qui correspond à une perte de capacité de 355 mAh.g^{-1}. En régime C, la capacité réversible est de l'ordre de 450 mAh.g^{-1} mais chute rapidement en cyclage pour atteindre 350 mAh.g^{-1} au 10eme de cycle (Figure 14, tableau 3). Aucune amélioration n'est donc apportée par cette modification de la morphologie.

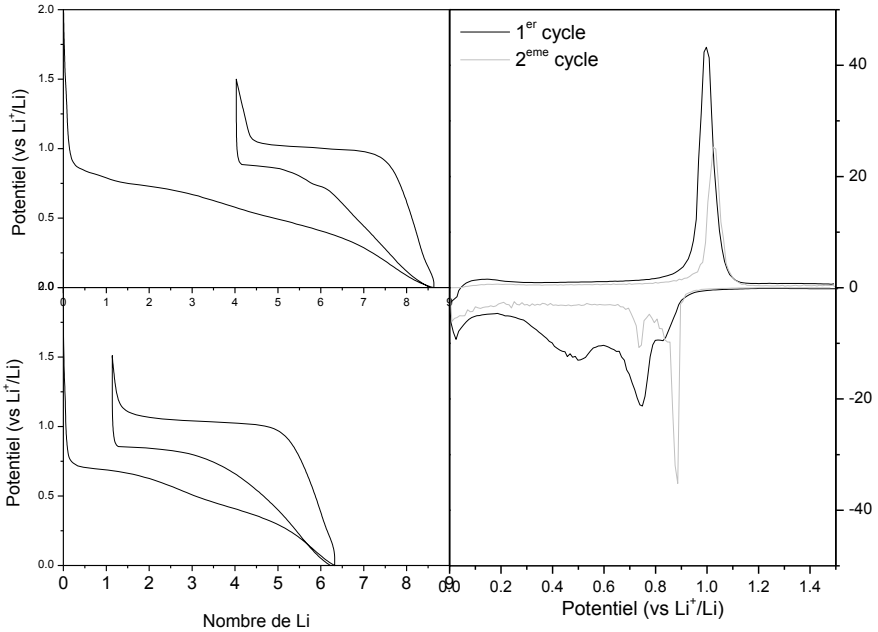


Figure 14 : Courbe galvanostatique de la phase $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ en régime C et C/10 [2V-0.01V] (à gauche); courbe dérivée en régime C/10 sur la fenêtre de potentiel [2V-0.01V] (à droite).

L'analyse de la courbe dérivée en régime C/10 montre des plateaux dont les potentiels sont différents de ceux observés en synthèse par voie céramique. On voit apparaitre un plateau

supplémentaire ou pic dérivé à 0.8V qui pourrait correspondre à la réaction du lithium avec l'antimoine, ce dernier n'étant pas détecté en DRX du fait d'une taille de grains très faible et/ou de l'amorphisation créée par la mécanosynthèse.

	Processus dans la fenêtre 0V-2V				Capacité (mAh.g^{-1}) / (mAh.cm^{-3})			
	Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1er cycle		Perte au 1er cycle (%)	
$Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$-BM	A	0.82V	-	-	C/10	C	C/10	C
	B	0.75V	-	-	350			
	C	0.48V	-	-				
	D	-	0.99V	-				
	E	-	-	0.89V				
	F	-	-	0.76V				

Tableau 3 : Récapitulatif des données relatives aux courbes galvanostatiques de $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$.

3- *Le système $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$ (mécanosynthèse)*

Comme nous l'avons vu au chapitre 2 (*synthèse et caractérisation p 180*), il a été très difficile de synthétiser la phase $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$ par voie céramique. La mécanosynthèse semble plus prometteuse, même si l'analyse par DRX et spectroscopie Mössbauer ne permet pas d'écarter un mélange avec la phase $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$.

Les tests électrochimiques entrepris sur ce ternaire, obtenu par mécanosynthèse, montrent des plateaux mal définis, liés à la morphologie modifiée par rapport aux synthèses par voie céramique. Lors de la première décharge en régime C/10, le matériau insère jusqu'à 8 Li/unité formulaire et en restitue 6 lors de la charge. On note ainsi une importante perte de 185 mAh.g^{-1} en capacité au premier cycle, conduisant ainsi à une capacité réversible de l'ordre de 550 mAh.g^{-1} (tableau 4).

L'analyse des courbes galvanostatiques dérivées est très ressemblante à celle de $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$, avec un premier processus à un potentiel moyen de 0.85V, attribuable à la réaction de l'antimoine qui n'a pas réagi au moment de la synthèse, un processus à 0.7V, bien qu'il soit un peu plus bas en potentiel pourrait correspondre à la réaction de formation de la phase X', puis celui à 0.55V à la conversion vers Li_3Sb + Fe/Ni.

Enfin en 2eme décharge, on retrouve les mêmes potentiels que ceux observés pour la réaction de l'antimoine en Li_2Sb puis Li_3Sb, ce qui présuppose que l'antimoine est formé en charge.

	Processus dans la fenêtre 0V-2V				Capacité (mAh.g^{-1}) / (mAh.cm^{-3})					
	Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1er cycle		Perte au 1er cycle (%)		Capacité au 10eme cycle	
$Ni_{0.75}Fe_{0.25}Sb_2$-BM	A	0.85V	-	-	C/10	C	C/10	C	C/10	C
	B	0.70V	-	-	720				560	
	C	0.55V	-	-						
	D	-	1.0V	-						
	E	-	-	0.89V						
	F	-	-	0.76V						

Tableau 4 : Récapitulatif des données relatives aux courbes galvanostatiques de $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$.

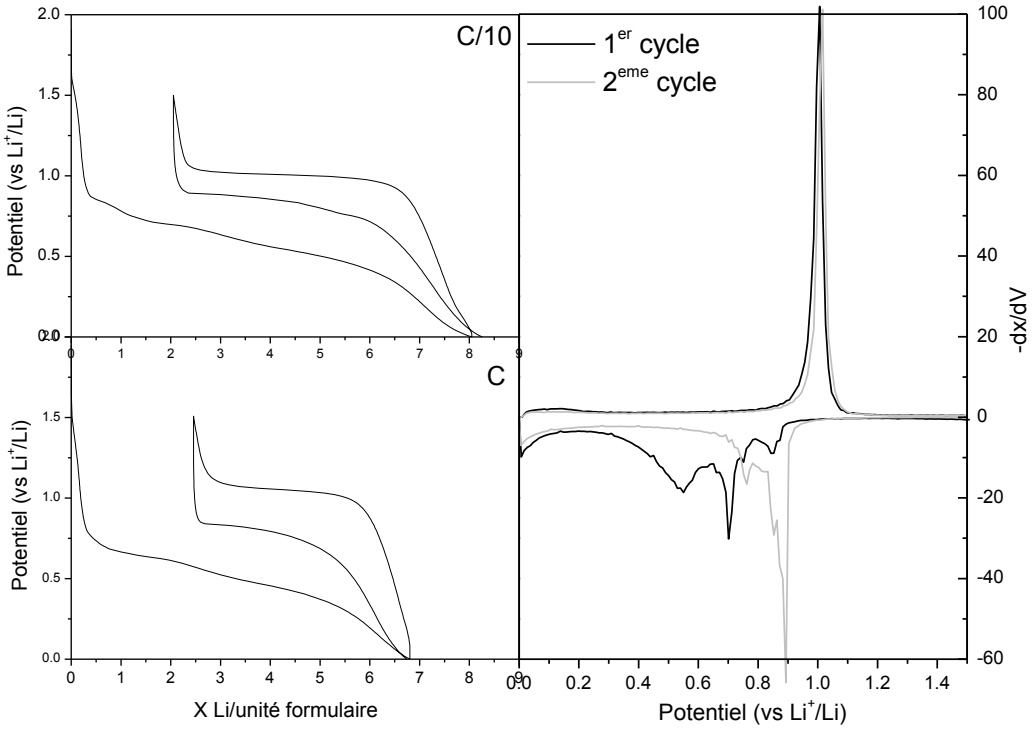


Figure 15 : Courbe galvanostatique de la phase $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$ (mécanosynthèse) en régime C et C/10 [2V-0.01V] (à gauche); courbe dérivée en régime C/10 sur la fenêtre de potentiel [2V-0.01V] (à droite).

Un recuit a été réalisé pendant 15 jours à 400°C, afin de recristalliser la phase obtenue par mécanosynthèse. Dans la phase recuite, les DRX mettent en évidence une grande quantité d'antimoine. C'est pourquoi nous ne présenterons pas l'étude électrochimique.

L'analyse, de ces deux ternaires, montre que pour le ternaire $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$, les résultats sont plus concluants pour les synthèses obtenues par voie céramique que par mécanosynthèse, elles permettent de réduire la capacité irréversible. Les résultats obtenus avec l'échantillon $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$ mécanosynthèse sont très prometteurs en tenue en capacité et cyclabilité.

II. Etude des systèmes ternaires lithiés $Li_xFe_ySb_2$

Comme nous l'avons vu le long des chapitres précédents, nous avons identifié lors des cycles des batteries $Fe_{1-x}Ni_xSb_2$ une phase (X ou X') de structure non décrite dans la littérature, de stœchiométrie proche de $Li_4Fe_ySb_2$ ($\equiv Li_8Fe_{2y}Sb_4$; Z=1), avec y compris entre 0<y<1. Par commodité nous raisonnerons avec un motif par maille.

Les différentes études entreprises dans les chapitres précédents ont montré que cette phase X ou X' est isostructurale de Li_3Sb (Fm3m) avec probablement des atomes de fer remplaçant partiellement des atomes de lithium dans le site 8c. La structure correspondante est représentée figure 16. La quantité de fer substitué reste mal connue. Du fer métal a néanmoins été identifié lors de la transformation électrochimique $FeSb_2$ → $Li_4Fe_xSb_2$ ce qui permet de dire que 0 < x < 1.

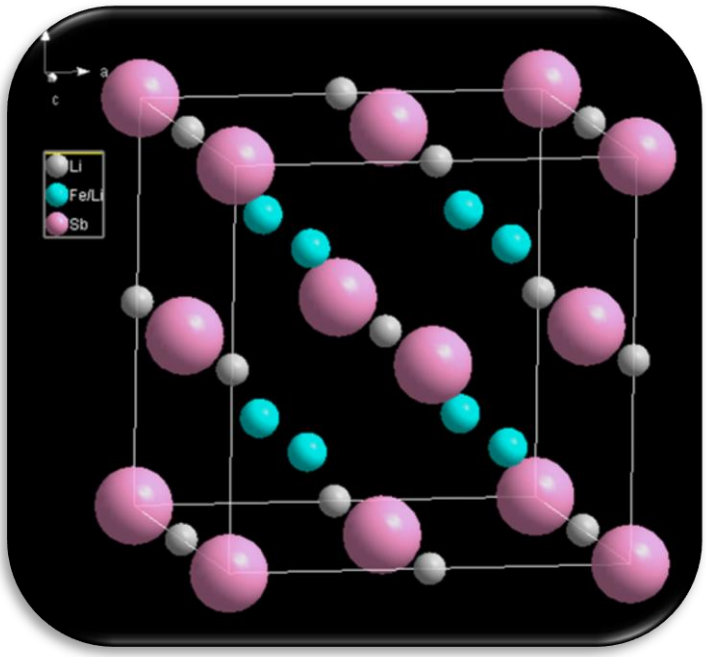


Figure 16 : Structure cubique de type $Li_4Fe_ySb_2$, isostructurale de Li_3Sb.

Afin de mieux connaitre la structure de cette nouvelle phase, nous avons réalisé deux types de synthèses:

- A partir des éléments selon la stœchiométrie 4/0.5/2 pour Li/Fe/Sb, dans un tube scellé en inox (pour éviter la réactivité du lithium avec la silice)
- A partir de Li_3Sb cubique préparée auparavant avec ajout de fer en mécanosynthèse.

1- A partir des éléments

1.1- Conditions de synthèses

Les synthèses des phases X ont été réalisées en tubes scellés d'inox sous vide à 800°C (*protocole décrit au chapitre 2 p162*) puisque le diagramme binaire indique que la phase cubique Li_3Sb n'existe qu'au delà de 650°C. La rampe de température est de 1°C/min et la durée du traitement de 10 jours avec une trempe à l'eau pour figer la phase (Figure 17).

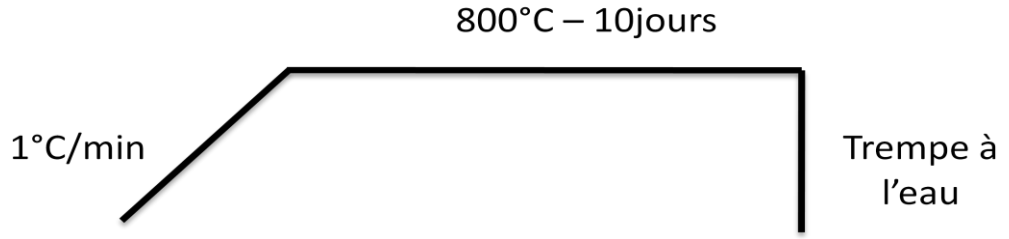


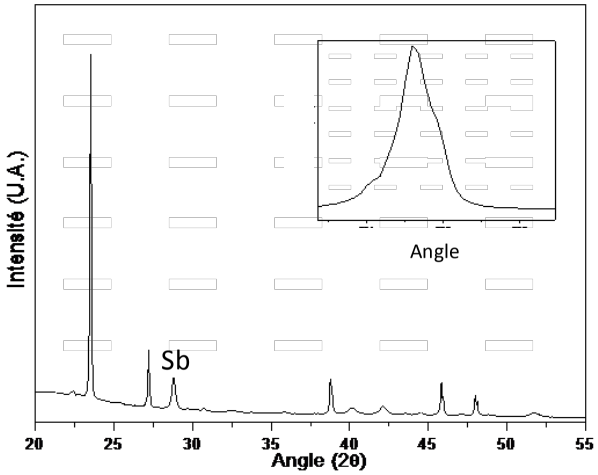
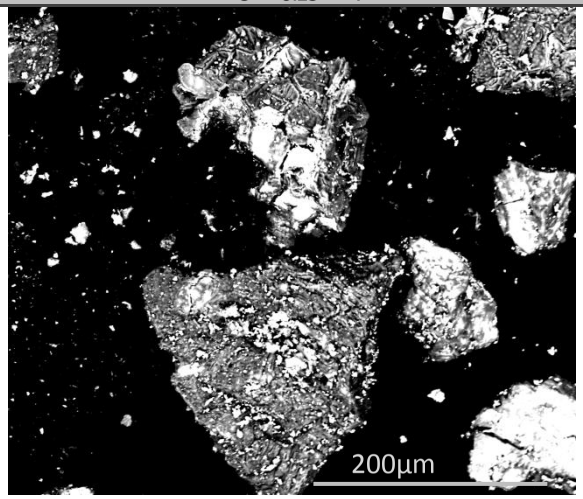
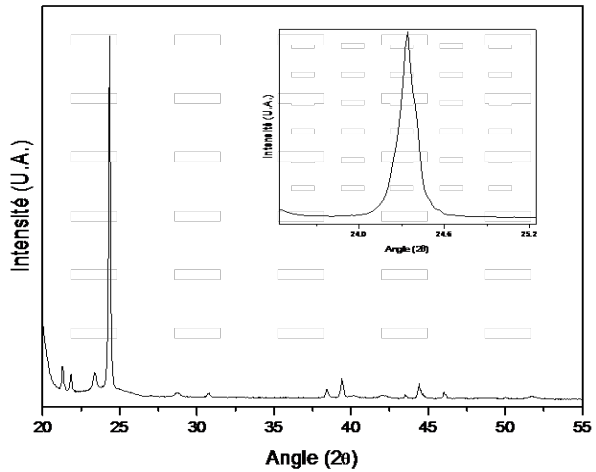
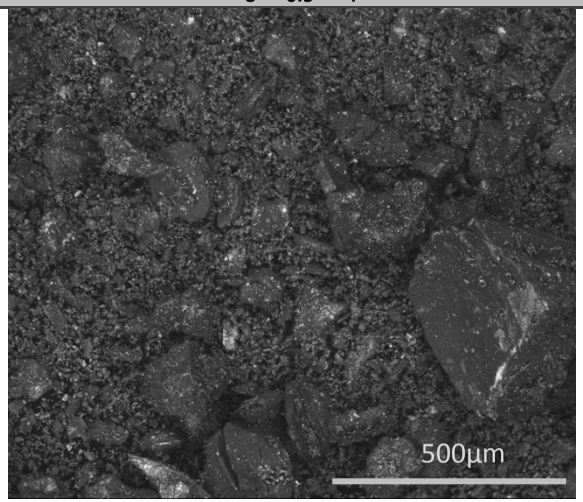
Figure 17 : Condition de synthèse de la phase $Li_xFe_ySb_4$.

Dans cette optique, nous avons synthétisé 5 produits avec différents taux de fer (0<x<2).

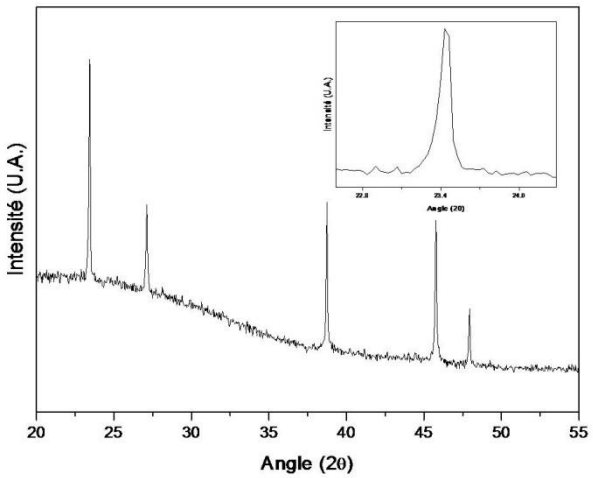
1.2- Analyse des diffractogrammes

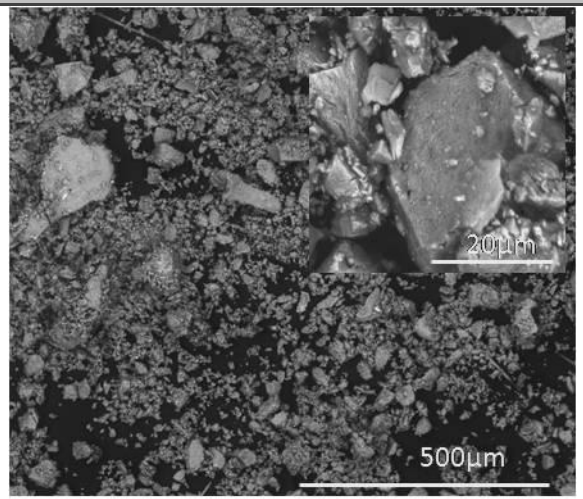
Les diffractogrammes sont présentés ci-dessous (Tableau 5) et les résultats des affinements par la méthode de Rietveld sont présentés dans le tableau 6&7.

Sur les figures dans le tableau 5, représentant l'ensemble des diffractogrammes des RX, celui s'apparentant le mieux à la phase ternaire identifiée lors du cyclage électrochimique, est la phase de stœchiométrie de départ "$Li_8Fe_{0.5}Sb_4$" présentant un paramètre de maille a affiné de 6.31 Å et une certaine homogénéité de contraste sur les clichés MEB en rétrodiffusés. Les DRX des préparations plus riches en fer présentent des pics anormalement larges témoignant vraisemblablement de la présence de plusieurs phases, isotypes de Li_3Sb, avec des taux de fer variables.

DRX	MEB	Conclusion
$Li_8Fe_{0.25}Sb_4$		
		Analyse DRX : - Phase très proche de Li_3Sb avec présence de fer et d'antimoine non réagi Analyse MEB : - phase inhomogène avec des zones claires (riche en antimoine) et des zones sombres (confirmées par EDX)
$Li_8Fe_{0.5}Sb_4$		
		Analyse DRX : - décalage de tous les pics de diffraction de la phase (Li_3Sb hexagonal ou phase ternaire?) - disparition de certains pics de diffractions/Li_3Sb cfc Analyse MEB : - Pas de contraste chimique apparent (malgré les taches blanches, pas de variation de composition à l'EDX)

Li_8FeSb_4





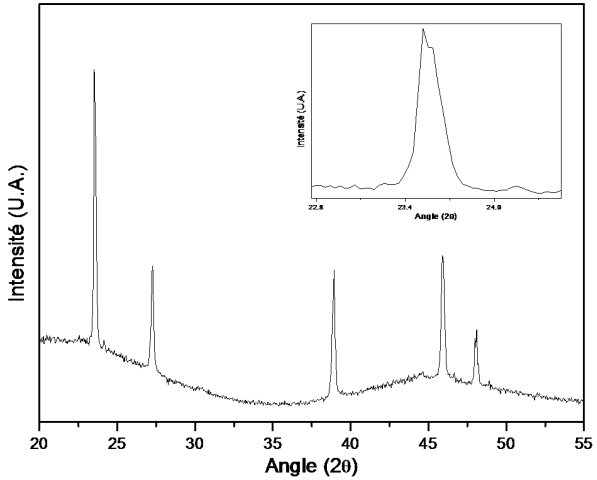
Analyse DRX :

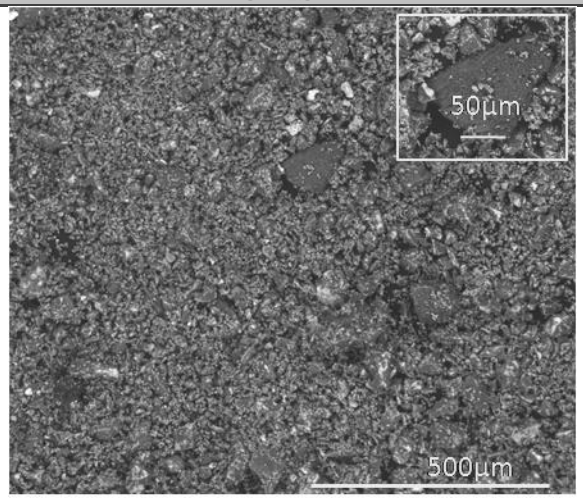
- Phase très proche de Li_3Sb avec un dédoublement des pics de diffraction indiquant la présence de plusieurs phases.

Analyse MEB :

- phase homogène, sans grande différence de contraste en MEB rétrodiffusé.

$Li_8Fe_{1.5}Sb_4$





Analyse DRX :

- Pics légèrement décalés par rapport à ceux Li_3Sb
- Dédoublement des pics de diffractions indiquant la présence de plusieurs phases.

Analyse MEB :

- Phase non homogène, présence de tache blanche.

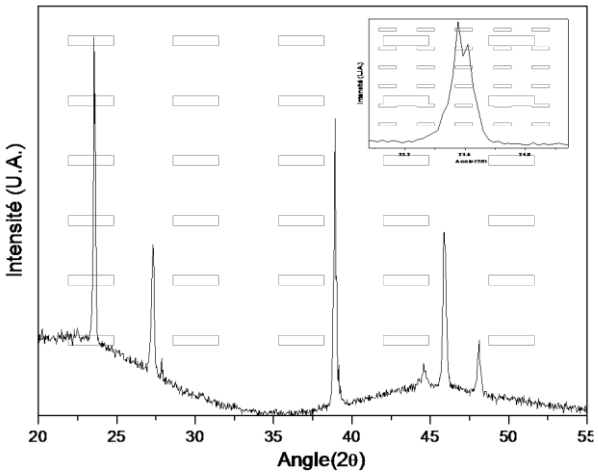
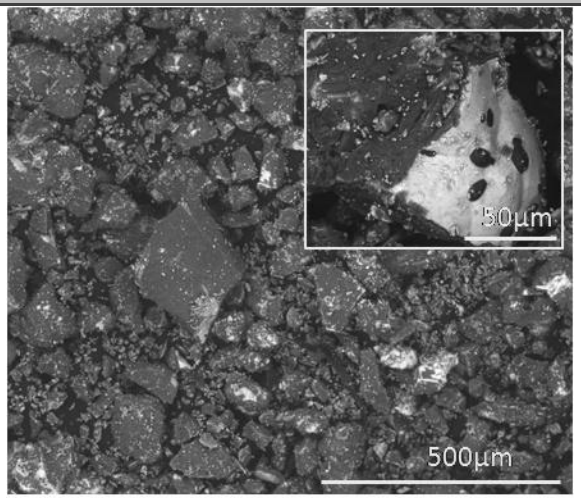
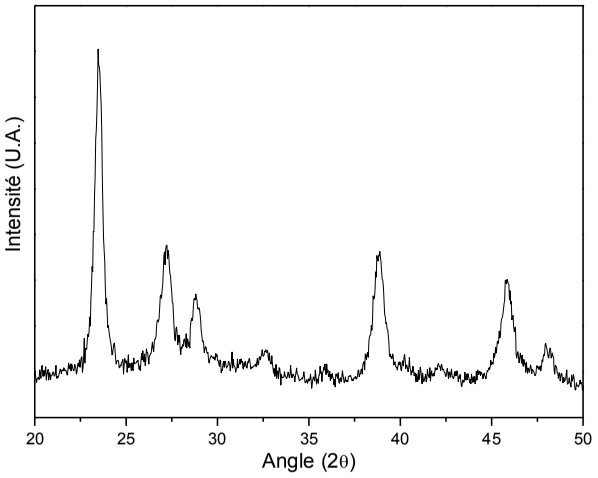
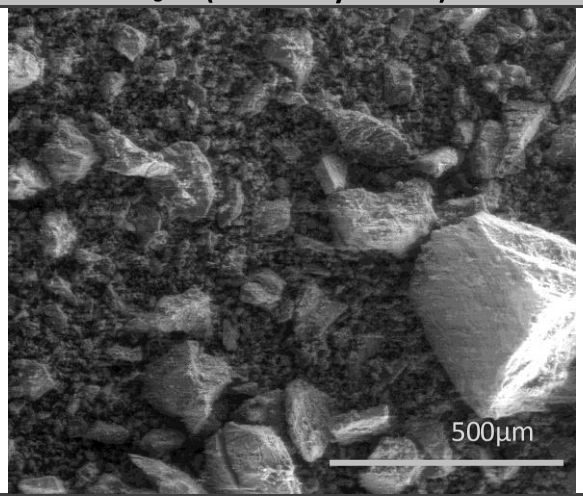
$Li_8Fe_2Sb_4$		
		Analyse DRX : - Phase très proche de Li_3Sb avec présence de fer et d'antimoine non réagi Analyse MEB : - Zones très riches en antimoine et d'autres appauvries. Les analyses par sonde EDX témoignent de cette inhomogénéité
Li_3Sb (mécanosynthèse)		
		Analyse DRX : - Li_3Sb cubique, avec des largeurs de pics élevées dues au mode de synthèse. Analyse MEB : - Poudre homogène en composition et très disperse en taille de particule.

Tableau 5 : Récapitulatif des données RX et des clichés MEB de différentes phases ternaires.

Paramètres de maille de la phase Li_3Sb				
	a	V	RBragg	X^2
Littérature	6.57	283.6	-	-
Paramètres de maille de la phase $Li_8Fe_{0.25}Sb_4$				
	a	V	RBragg	X^2
Expérimentaux	6.51(3)	275.9 (4)	7.82	14.4
Paramètres de maille de la phase $Li_8Fe_{0.5}Sb_4$				
	a	V	RBragg	X^2
Expérimentaux	6.31(2)	251.2(4)	7.31	16.7
Paramètres de maille de la phase Li_8FeSb_4				
	a	V	RBragg	X^2
Expérimentaux	6.47(2)	270.8 (2)	8.47	20.3
Paramètres de maille de la phase $Li_8Fe_{1.5}Sb_4$				
	a	V	RBragg	X^2
Expérimentaux	6.41(2)	263.4 (3)	7.97	14.8
Paramètres de maille de la phase $Li_8Fe_2Sb_4$				
	a	V	RBragg	X^2
Expérimentaux	6.40 (3)	262.2 (1)	8.42	21.6

Tableau 6 : Paramètres de maile des différentes phases ternaires lithiées.

L'analyse des affinements est présentée dans le tableau 7, où se trouvent les affinements par la méthode de Rietveld.

L'ensemble des résultats dans le tableau 7 montre des matériaux légèrement plus riches en lithium (difficulté d'affiner des atomes aussi légers que le lithium) et plus appauvrie en fer. Les paramètres de maille ainsi que les paramètres affinés montrent des modifications par rapport à Li_3Sb indiquant, quels que soient les phases synthétisées (excepté la phase $Li_8Fe_{0.25}Sb_4$), des volumes de maille plus petits. Enfin pour les stœchiométries Li/Fe<8 les largeurs de raie à mi hauteur sont très importantes indiquant vraisemblablement la présence d'une phase annexe (dédoublement de phase, Li_3Sb et phase ternaire).

Positions atomiques de la phase Li_3Sb et des phases $Li_xFe_ySb_2$							
	Position de Wyckoff	x	y	z	Biso	Occ	Atome
Littérature Li_3Sb	4b	1/2	1/2	1/2	-	1	Li
	8c	1/4	1/4	1/4	-	1	Li
	4a	0	0	0	-	1	Sb
$Li_8Fe_{0.25}Sb_4$	4b	1/2	1/2	1/2	-	1	Li
	4a	0	0	0	-	1	Sb
	8c	1/4	1/4	1/4	-	0.821	Li
	8c	1/4	1/4	1/4	-	0.179	Fe
$Li_8Fe_{0.5}Sb_4$	4b	1/2	1/2	1/2	-	1	Li
	4a	0	0	0	-	1	Sb
	8c	1/4	1/4	1/4	-	0.761	Li
	8c	1/4	1/4	1/4	-	0.239	Fe
Li_8FeSb_4	4b	1/2	1/2	1/2	-	1	Li
	4a	0	0	0	-	1	Sb
	8c	1/4	1/4	1/4	-	0.708	Li
	8c	1/4	1/4	1/4	-	0.292	Fe
$Li_8Fe_{1.5}Sb_4$	4b	1/2	1/2	1/2	-	1	Li
	4a	0	0	0	-	1	Sb
	8c	1/4	1/4	1/4	-	0.594	Li
	8c	1/4	1/4	1/4	-	0.406	Fe
$Li_8Fe_2Sb_4$	4b	1/2	1/2	1/2	-	1	Li
	4a	0	0	0	-	1	Sb
	8c	1/4	1/4	1/4	-	0.528	Li
	8c	1/4	1/4	1/4	-	0.472	Fe

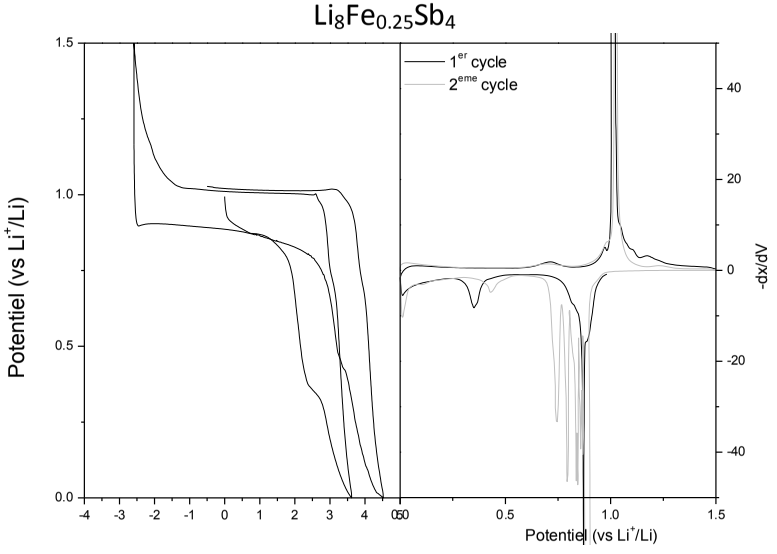
Tableau 7 : Affinement des positions atomiques des phases $Li_xFe_ySb_4$ par la méthode de Rietveld.

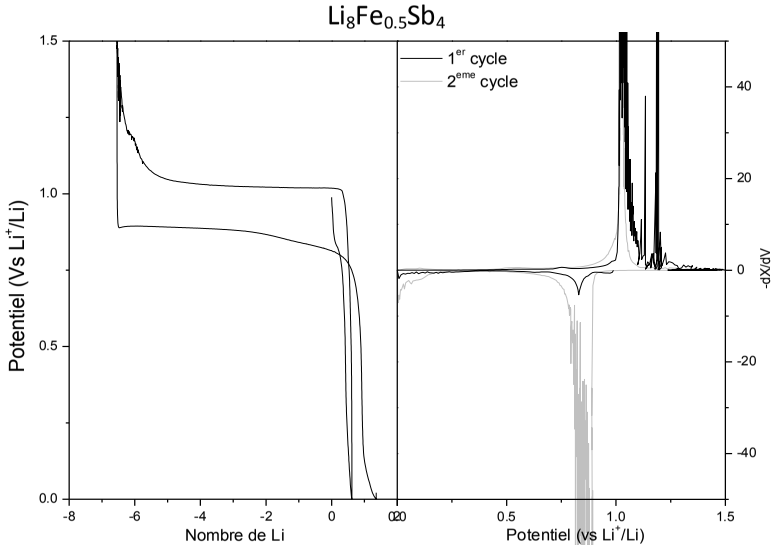
1.3- Caractérisation électrochimique

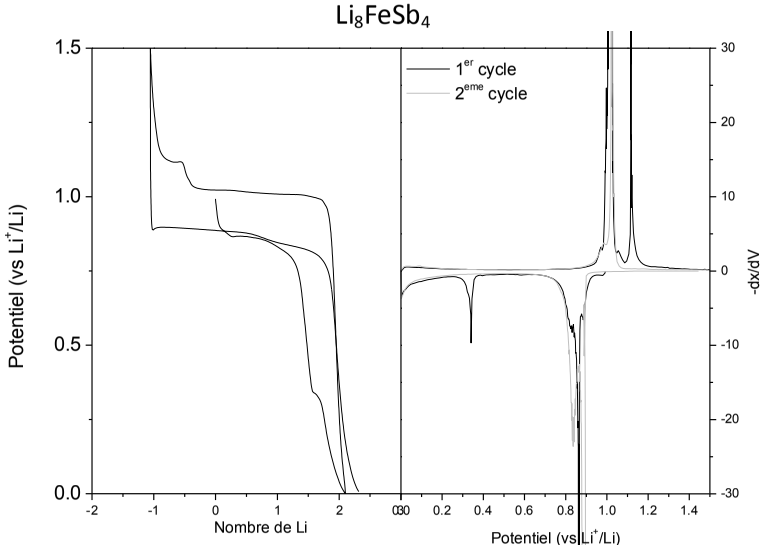
Toutes les synthèses précédentes ont été caractérisées en électrochimie en régime lent (C/10) afin de mieux identifier les phénomènes (figure 18). La courbe dérivée a également été étudiée afin de connaitre le potentiel des différents processus et de les comparer aux potentiels observés lors du cyclage de la phase $FeSb_2$ (faisant intervenir la phase X ou X').

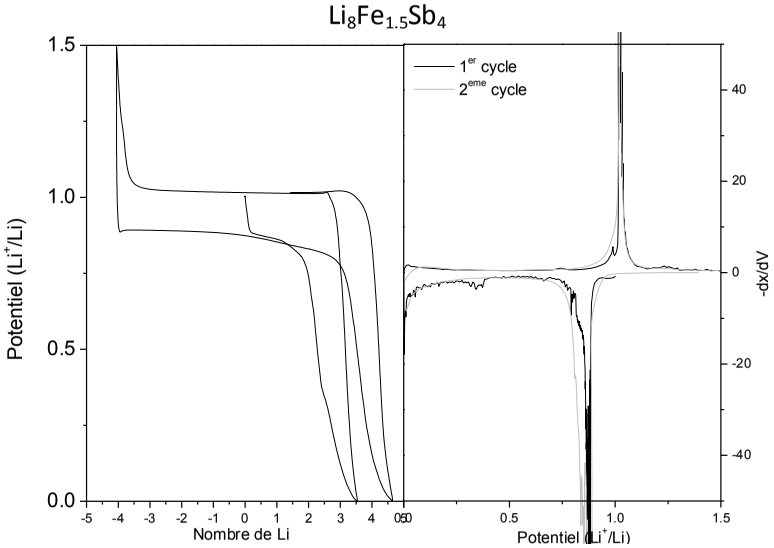
2- A partir de Li_3Sb

Les essais de préparation de la phase X à partir de Li_3Sb + Fe n'ont pas été assez concluants pour être présentés, d'autres tests sont prévus.


Li8Fe0.25Sb4
1er cycle
2eme cycle
Potentiel (vs Li+/Li)
-dx/dV


Li8Fe0.5Sb4
1er cycle
2eme cycle
Potentiel (Vs Li+/Li)
Nombre de Li
Potentiel (vs Li+/Li)
-dx/dV


Li8FeSb4
1er cycle
2eme cycle
Potentiel (vs Li+/Li)
Nombre de Li
Potentiel (vs Li+/Li)
-dx/dV


Li8Fe1.5Sb4
1er cycle
2eme cycle
Potentiel (Li+/Li)
Nombre de Li
Potentiel (Li+/Li)
-dx/dV

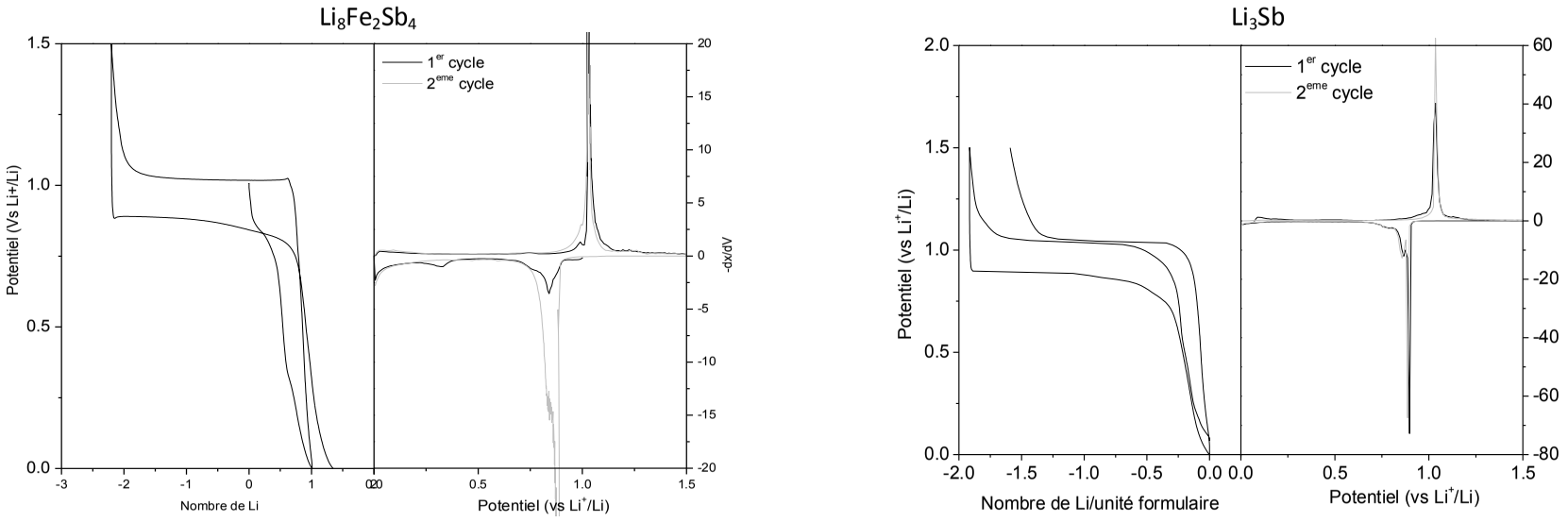


Figure 18 : Courbe galvanostatique des différentes phases ternaires lithiés.

L'ensemble des phases présentées dans la figure 18, montre la réaction électrochimique des essais de phases ternaires. Toutes ces phases sont capables d'insérer du lithium ce qui prouve que les phases synthétisées ne contiennent pas toutes que du Li_3Sb. L'ensemble des phénomènes électrochimiques a lieu à un potentiel de 0.85V, certaines phases présentent un plateau supplémentaire aux environs de 0.35V qui pourrait correspondre à la conversion de la phase ternaire Li/Fe/Sb et absent pour Li_3Sb. Lors de la charge les processus ont tous lieu au même potentiel 1.1V, potentiel pour lequel on a la transformation de la phase Li_3Sb en Sb.

Durant ce chapitre nous avons étudié des systèmes ternaires $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ et $Fe_{0.75}Ni_{0.25}Sb_2$ dont la particularité était d'être de même structure cristallographique que les phases $FeSb_2$ et $NiSb_2$ binaires précédemment étudiés (structure marcassite de même groupe d'espace). La particularité de ces phases ternaires est qu'elles possèdent un remplissage mixte de fer et nickel des sites 2a. L'objectif était de connaitre les propriétés électrochimiques de ces matériaux vis-à-vis du lithium, et de déterminer le rôle du métal de transition dans les processus d'oxydation/réduction, notamment en charge.

L'étude du ternaire mixte $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ montre un mécanisme très similaire à celui de $FeSb_2$ avec un plateau de potentiel en première décharge légèrement plus bas que celui de $FeSb_2$ corrélé à la présence de nickel au sein de la maille qui provoque un effet Jahn Teller au sein du matériau (voir discussion chapitre 6). Comme pour $FeSb_2$, on retrouve en première décharge la formation d'une nouvelle phase intermédiaire, isotype de Li_3Sb, accompagnée de l'extrusion de fer et/ou de nickel. En charge comme pour $FeSb_2$, la phase intermédiaire X' est recréée, par contre dans ce cas elle ne s'amorphise pas en fin de charge. Nous avions remarqué lors de l'étude de $FeSb_2$ que le maintien de la phase X cristallisée en charge (c'est-à-dire qui ne s'est pas totalement amorphisée) semblait être corrélé à l'activité de cette phase X en seconde décharge (pour être de nouveau réduite en Li_3Sb/Fe). Dans le cas de $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$, la phase X' n'est pas amorphisée lors de la charge, et est donc probablement active en seconde décharge. Cette "activité" de la phase X' en cyclage est probablement à corréler avec la cyclabilité relativement bonne de cette phase (comparé à $FeSb_2$). En fin de décharge cette phase se transforme en Li_3Sb et nanoparticules de fer et de nickel. Afin de mieux comprendre le rôle de ces phases intermédiaires (X et X') nous avons tenté de les préparer par synthèse céramique et mécanosynthèse. L'analyse par DRX semble montrer qu'il existe un domaine de solution solide de fer dans Li_3Sb cubique car plusieurs de ces phases apparaissent sans qu'aucune ne puisse être isolée des autres.

CHAPITRE CINQ

"Vous savez ce que c'est la recherche : on part sur une question et on trouve en cours de route des faits qui vous en posent une autre"

Philippe Meyer

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents essais entrepris pour l'amélioration des propriétés en cyclages des antimoniures de métaux de transition ($FeSb_2$, $NiSb_2$, $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$). Ces antimoniures montrent dans certains cas ($NiSb_2$) une relativement bonne tenue en cyclage, si l'on considère les conditions "rustiques" de préparation de l'électrode (voir Annexe).

Par contre dans tous les cas, l'aspect cinétique reste l'aspect limitant (C/3 au mieux, soit une décharge en 18h). Afin d'améliorer la cinétique de réaction, nous avons essayé de jouer sur la forme de l'électrode et le contact de celle-ci avec le collecteur de courant. En d'autres termes :

- L'amélioration de la conductivité électrique par optimisation des contacts entre la matière active et le collecteur de courant
- L'augmentation de la conductivité ionique avec une meilleure accessibilité de la matière active grâce à une plus grande surface spécifique.

Pour ce faire nous avons réalisé :

- Des antimoniures supportés sur couche mince de nickel et mousse de nickel
- Des antimoniures supportés sur nanotiges de nickel

I. Antimoniures supportés

La principale difficulté de préparation d'antimoniures supportés a été de déterminer le traitement thermique adapté pour :

- Un maintien de la structuration de l'électrode : couche mince, mousse ou nanotiges (surtout dans ce cas des nanotiges, figure 1)
- L'obtention du composé défini de stœchiométrie spécifique.

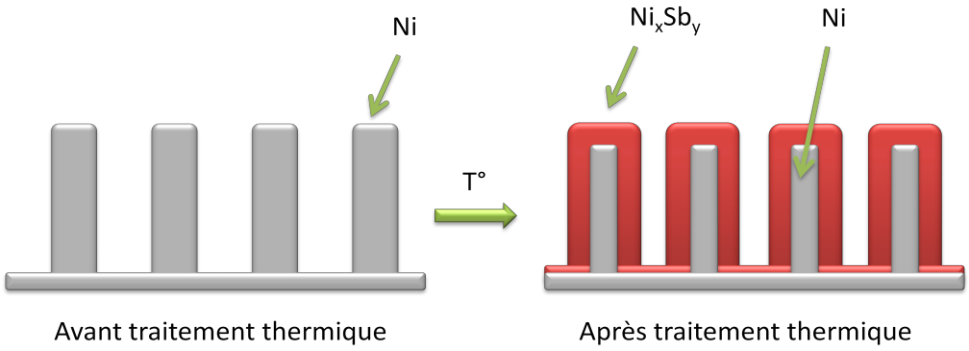


Figure 1 : Nanopiliers de nickel avant et après traitement thermique avec de l'antimoine.

Nous nous sommes inspirés de la préparation d'électrodes nanostructurées de phosphures Ni_xP_y [266]et Cu_3P [267], pour obtenir des électrodes Ni_xSb_y. Pour les phosphures, le protocole se fait suivant le mécanisme indiqué au chapitre (II §…p). Du phosphore est vaporisé sur les nanopiliers de nickel ou de cuivre nanostructurés. Les premiers résultats de cette étude sont très encourageants, c'est pourquoi nous avons essayé de transposer cette technique à la famille Ni-Sb. Cette méthode doit néanmoins être adaptée à Sb dont la température de sublimation (1587°C) est nettement plus élevée que celle du phosphore (273°C).

Afin de comprendre au mieux l'influence du traitement thermique et de connaitre la stœchiométrie des couches formées, des caractérisations ont été entreprises i) par Microscopie électronique à balayage (MEB) avec sonde EDX pour connaitre la morphologie, l'épaisseur de la couche, sa composition, ii) par diffraction des RX pour obtenir des informations cristallographiques sur la structure de la phase formée, iii) par électrochimie pour analyser les performances de ces électrodes structurées et enfin iv) par caractérisation post-mortem MEB pour comprendre l'effet du cyclage sur la morphologie avec des analyses en surface , puis en profondeur par coupe dichotomique. Enfin il est important de préciser que quel que soit le support utilisé, l'estimation de la masse d'alliage formée est difficile à connaitre ce qui induit une erreur massive sur le nombre de lithium ayant réagi.

1- Antimoniures supportés à base de Nickel

1.1- Conditions de synthèses

Les conditions de synthèse ont été décrites dans le *chapitre 2 page163*. Que ce soit sur support mousses, couches minces ou nanopiliers toutes les synthèses ont été faites par voie céramique soit dans un four sous flux contrôlé Ar/H_2 à partir d'antimoine sous forme de poudre, soit après imprégnation dans une suspension Sb/Alcool.

1.2- Les couches minces de nickel

L'intégralité des résultats obtenus par réaction d'antimoine sur les couches minces de nickel à différentes températures est présentée dans le tableau 1.

	Traitement thermique								
Essai n°	T°/(°C)	Durée	Rampe	trempe	Atmosphère	EDX (% at.) Ni/Sb	Conditions de synthèses	Analyse MEB	Analyse DRX
1	350°C	17h	20°C/min	rapide	Ar/H_2	85/15	Suspension	RAS	Ni
2	400°C	6h	20°C/min	rapide	Ar/H_2	70/30	Suspension	RAS	Ni_3Sb + Ni
3	400°C	72h	20°C/min	rapide	Ar	60/40	Poudre	Cristaux	Ni_3Sb + Sb
4	500°C	14h	20°C/min	rapide	Ar/H_2	55/45	Poudre	Cristaux	$NiSb_2$ + Ni_3Sb
5	550°C	16h	20°C/min	rapide	Ar/H_2	60/40	Poudre	Croute	NiSb
6	600°C	8h	20°C/min	rapide	Ar/H_2	30/70	Poudre	Croute	NiSb

Tableau 1 : Récapitulatif du traitement thermique appliqué aux couches minces de nickel.

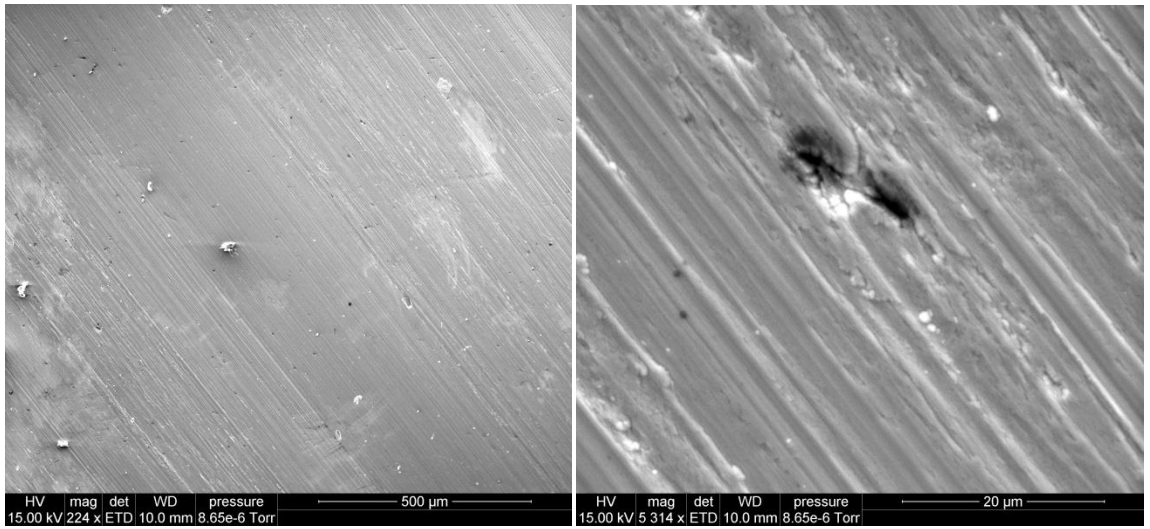


Figure 2 : Clichés de MEB pour une couche mince de Nickel sans dépôt.

La quantité de nickel déposée sur la couche est connue, néanmoins il est difficile de contrôler la réaction de formation de la phase Ni/Sb qui va dépendre de la température et de la durée du traitement. En fonction de cela, l'épaisseur de la couche de Ni_xSb_y et sa nature X évolueront. L'antimoine est ajouté en très large excès.

Différentes gammes de température, et de durée de traitement ont été tentées afin de s'approcher au mieux de la stœchiométrie de $NiSb_2$ (présentant la capacité spécifique la plus élevée), cependant bon nombre de ces tests conduisent à NiSb.

i. Microscopie électronique à balayage avec EXD

Sur la couche mince sans aucun dépôt (figure 2) des strilles apparaissent en surface, liées à la technique de dépôt (pulvérisation cathodique) et au substrat de fer. En fonction de la température du dépôt d'antimoine, nous n'observons pas les mêmes surfaces d'échantillons : pour des températures relativement basses, inférieures à 400°C (MEB idem figure 2), la surface apparait lisse sans dépôt apparent, pour des températures comprises entre 400°C et 550°C (figure 3), on constate la formation de cristaux en surface sans détérioration majeure de la surface de la couche, pour des températures supérieures à 550°C (figure 4), on constate des modifications importantes de la surface avec un épais dépôt très cristallisé en surface.

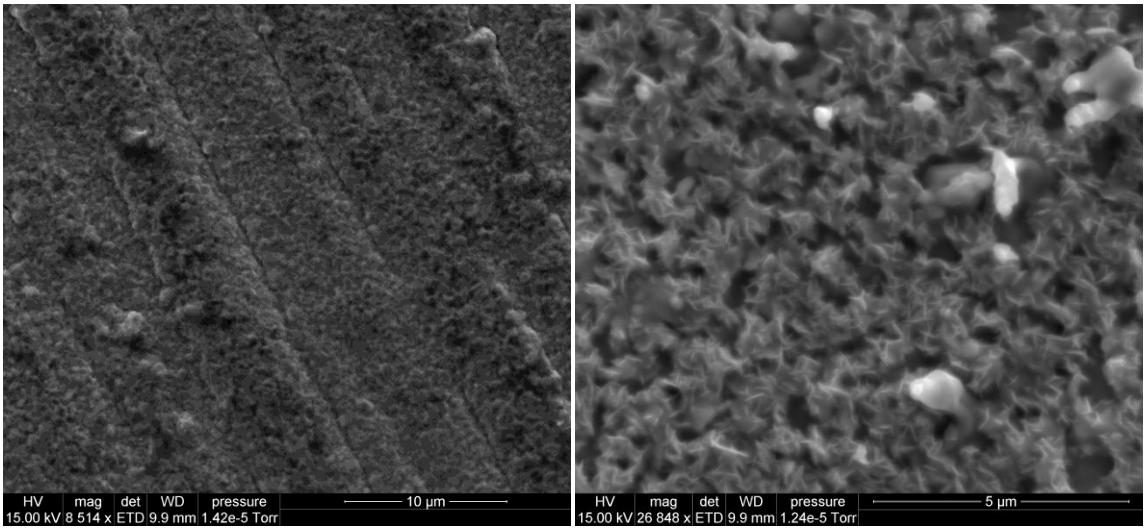


Figure 3 : clichés MEB essai 3

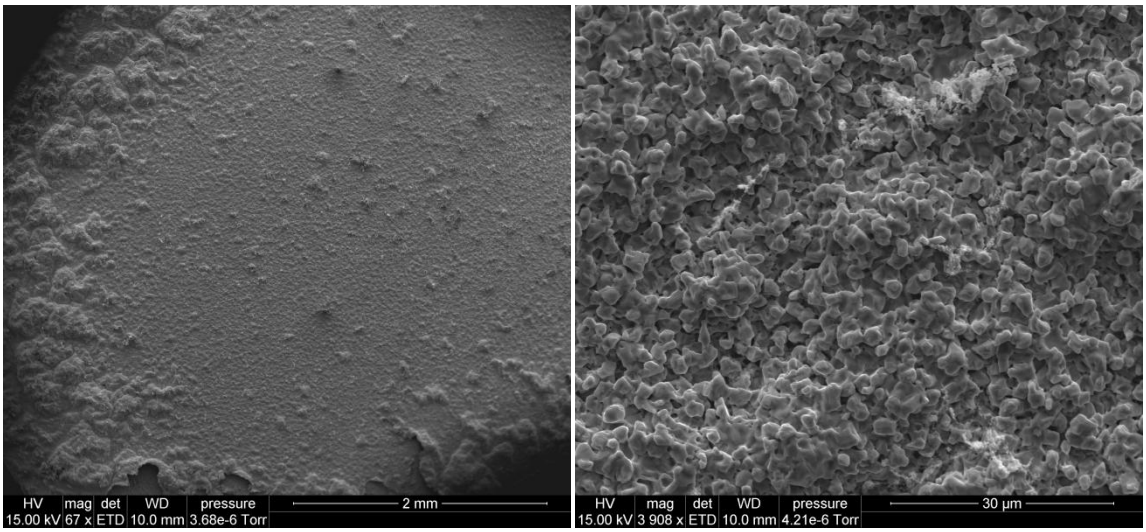


Figure 4 : clichés MEB essai 6

ii. Caractérisation en diffraction des RX

Les analyses en diffraction des RX vont compléter (par identification des phases) l'analyse EDX qui peut être faussée par la morphologie de l'échantillon (figure 5).

Le diffractogramme de l'essai 1 (350°-17h) ne montre que les pics caractéristiques de nickel et aucune trace d'antimoine n'est visible, en accord avec les 10% de l'analyse EDX. Pour l'échantillon 2 (400°C-6h) d'autres pics de diffraction apparaissent qui pourraient être attribués (27°) soit à l'oxyde d'antimoine de type Sb_2O_5 (Fd-3m) soit à Ni_3Sb (Pmmn), ce qui serait en accord avec les analyses EDX qui font état d'une composition 70/30 pour le nickel et l'antimoine respectivement. L'essai 3, qui a été posé à la même température que l'essai 2 mais avec une durée plus longue montre les mêmes pics de diffraction que ceux observés pour l'essai 2, mais sont mieux définis et d'intensité plus importante. L'essai 4 (500°C-14h) montre une nouvelle série de pic de diffraction, dont certains sont attribuables à $NiSb_2$ aux alentours de 30° et d'autres attribués à du Ni_3Sb ou à un oxyde aux alentours de 44°C. Enfin, le dernier essai à 550°C montre des pics très intenses, larges qui ne correspondent à rien de ce qui a été rencontré jusqu'à présent, identifiés comme appartenant à NiSb (groupe d'espace P63/mmc). On ne distingue quasiment plus les pics de diffraction du nickel, indiquant une réaction en profondeur.

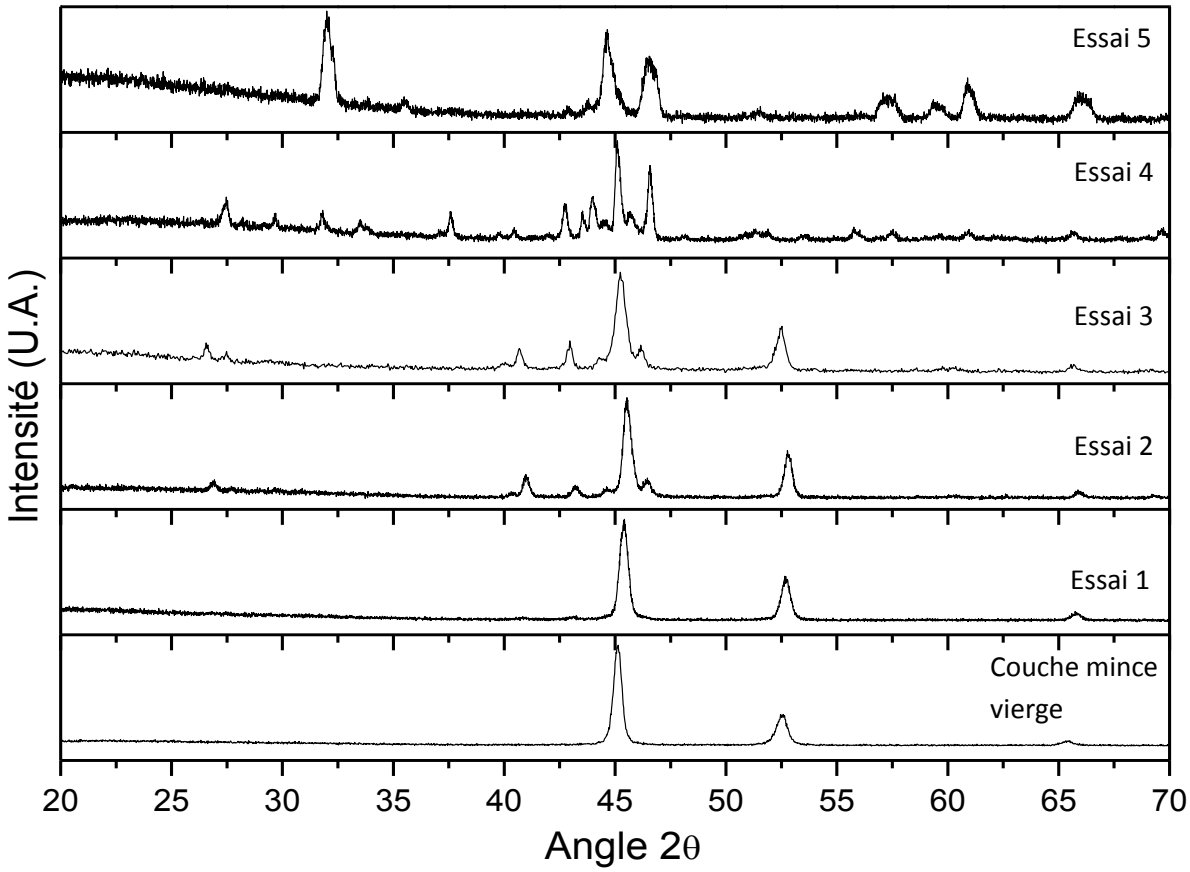


Figure 5 : Diffraction des RX des différents essais de couches minces de nickel avec dépôt d'antimoine.

Il semble donc qu'au delà d'une certaine température, l'intégralité du support réagit pour former un composé défini tel que NiSb à 550°C. Des températures plus élevées et/ou des durées de synthèses plus longues seront à tenter pour la formation de $NiSb_2$.

iii. Résultats électrochimiques

Nous allons présenter l'analyse électrochimique des deux cas extrêmes : l'essai 1 dont la réaction avec l'antimoine est très faible (85/15 dosage EDX) et l'essai 6 pour lequel la couche mince est considérablement attaquée par le traitement thermique.

Dans le premier cas (figure 6), la réaction électrochimique est très peu concluante, aucun plateau de potentiel n'apparait et le cyclage est très rapide. De plus pour une raison inexpliquée, les cycles se déplacent de plus en plus vers la gauche. Ce résultat montre néanmoins qu'une faible partie d'antimoine a été déposée en surface de la couche mince car seul l'antimoine est susceptible de réagir avec le lithium.

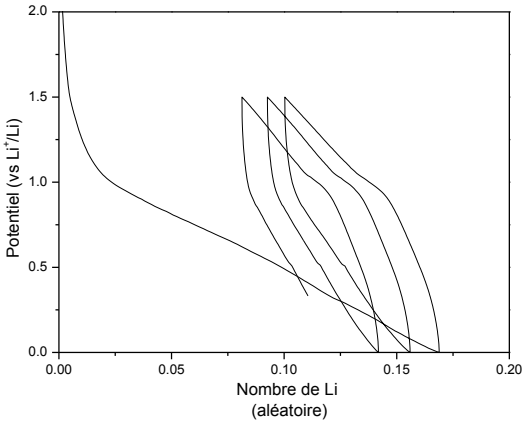


Figure 6 : Courbe galvanostatique de la couche mince essai 1 avec un dépôt très faible d'antimoine.

La courbe figure 7, présente le cyclage de l'échantillon n°6 (EDX Sb/Ni : 70/30) : plusieurs plateaux de potentiel apparaissent sur la courbe galvanostatique : le premier, à 0.8V, pourrait correspondre à la réaction de l'antimoine avec le lithium, le second à 0.65V est plus difficile à attribuer et pourrait correspondre à la réaction de Ni_3Sb (identifié diffraction des RX), enfin le dernier processus à 0.35V pourrait correspondre à la réaction de NiSb.

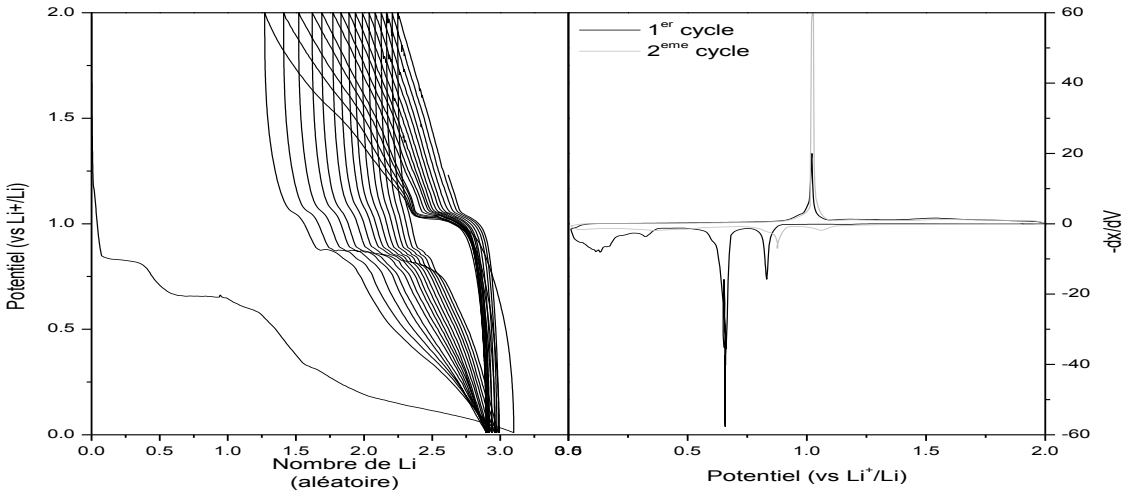


Figure 7 : Courbe galvanostatique de la couche mince essai 6 avec un dépôt riche en antimoine.

Les essais entrepris sur les couches minces montrent la difficulté d'adapter le traitement thermique pour obtenir un bon support en électrochimie.

iv. Analyse Post-mortem

Des analyses et des clichés en microscopie électronique à balayage ont été entrepris afin de vérifier l'état de la couche après une cinquantaine de cycles électrochimiques (figure 8). Les clichés de l'essai 3 ne montrent pas de dégradation particulière de la couche mince. Les agrégats d'antimoine à la surface sont toujours présents.

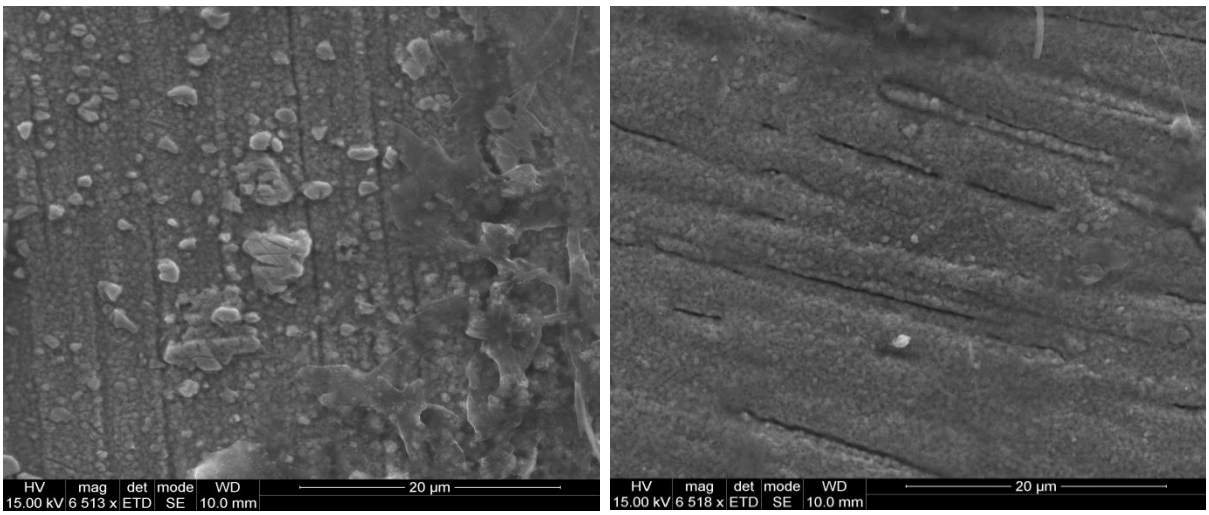


Figure 8 : clichés MEB post cyclage

1.3- Les mousses de nickel

Nous avons entrepris des tests afin de faire réagir des mousses de nickel avec de l'antimoine dans le but de créer une électrode supportée à base de $NiSb_2$. La principale difficulté est de trouver un traitement thermique adapté à la formation d'un composé défini sans destruction du support. L'intégralité des résultats obtenus sur les mousses de nickel avec dépôt d'antimoine en fonction de la température est présentée dans le tableau 2.

i. Microscopie électronique à balayage avec EXD

Deux tailles de mousses, petites mailles (PM) et grosses mailles (GM), ont été testées (figure 9).

Après le traitement thermique en présence d'antimoine, la surface de la mousse est considérablement modifiée, mettant en évidence qu'une réaction a eu lieu. En ce qui concerne l'essai 1 (figure 10) on voit clairement sur un des clichés, la cassure d'une "branche" de mousse montrant une réaction de la mousse en profondeur laissant penser que la réaction est totale.

	Traitement thermique								
Essai n°	T°/(°C)	Durée	Rampe	trempe	Atmosphère	EDX (% at.)	Conditions de synthèses	Analyse MEB	Analyse DRX
1(PM)	400°C	60h	20°C/min	rapide	Ar	60/40	Suspension	RAS	-
2(GM)	400°C	60h	20°C/min	rapide	Ar	50/50	Suspension	RAS	$NiSb/Ni_3Sb$
3(PM)	400°C	65h	20°C/min	rapide	Ar	60/40	Suspension	Cristaux	$NiSb/Ni_3Sb$
4(PM)	450°C	12h	20°C/min	rapide	Ar/H_2	70/30	Poudre	Cristaux	$NiSb/Ni_3Sb$
5(PM)	600°C	14h	20°C/min	rapide	Ar/H_2	45/55	Poudre	Cristaux	-
6(GM)	600°C	14h	20°C/min	rapide	Ar/H_2	40/60	Poudre	Cristaux	-

Tableau 2 : Récapitulatif du traitement thermique appliqué aux mousses de nickel.

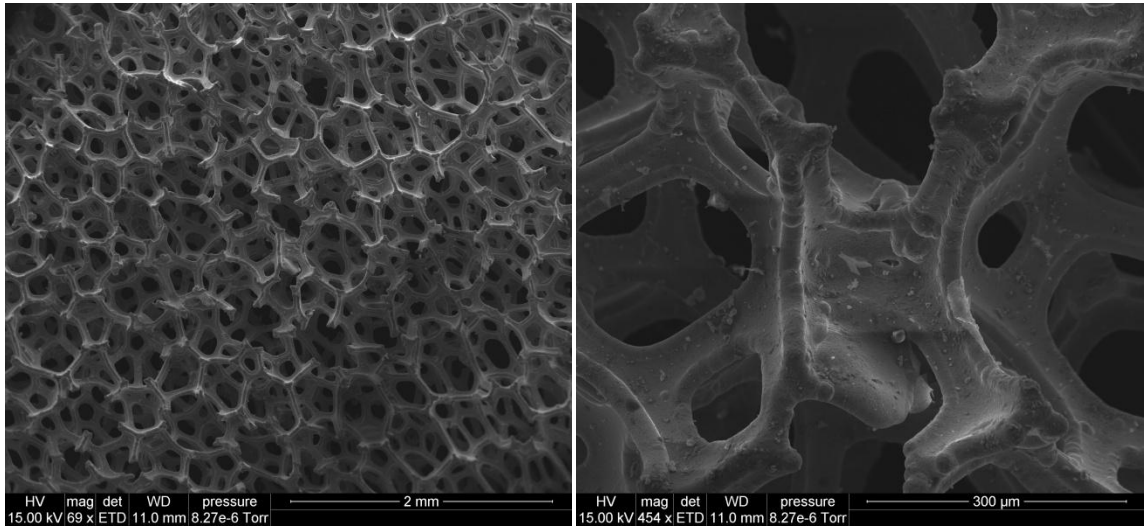


Figure 9 : Mousse de nickel vierge avant déposition

Les analyses EDX faites en surface comme au centre de la cassure affichent les mêmes résultats. Une mousse de taille différente ayant subi le même traitement thermique est couverte (figure 11), d'un dépôt de Ni_xSb_y en surface (EDX) et à l'intérieur un dosage plus important en nickel montre que le cœur de la mousse n'a pas réagi. L'essai 3 préparé à la même température mais pendant un temps légèrement plus long montre en surface des cristaux qui témoignent de la réaction du nickel de la mousse avec l'antimoine. Sur le cliché figure 12, on voit le long d'une cassure, que le dosage réalisé à l'extérieur est plus riche en antimoine ce qui témoigne que la mousse n'a pas réagi jusqu'au cœur. L'essai 4 (figure 13) réalisé à une température supérieure à celle de l'essai 3 mais avec un temps de réaction bien plus court, montre en surface, de petits cristaux démontrant la réaction de la mousse avec l'antimoine. Au niveau d'une cassure, le dosage au cœur montre une grande majorité de nickel n'ayant pas réagi avec l'antimoine (figure 13), en revanche, en surface, l'antimoine est plus important et la stœchiométrie est proche de NiSb. Les essais 5 et 6 (figure 14 et 15) suivants ont été réalisés à 600°C pendant 14h. La structure de la mousse est devenue totalement friable. On ne distingue plus de nickel de "cœur" et $NiSb_x$ en surface (figure 14). Tous les dosages entrepris sur la surface ou au centre d'une branche de la mousse affichent le même résultat proche de NiSb. L'analyse de l'essai 6 est conforme à celle de l'essai 5 avec en surface des amas très cristallisés comme en témoigne la figure 15.

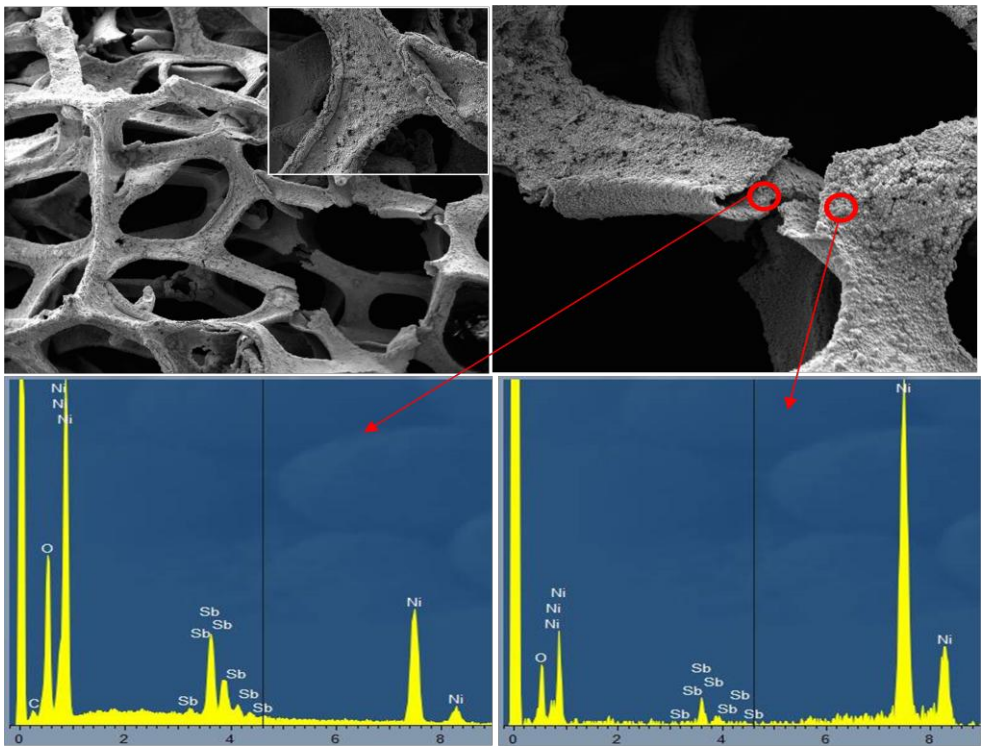


Figure 10 : Mousse de nickel vierge essai 1

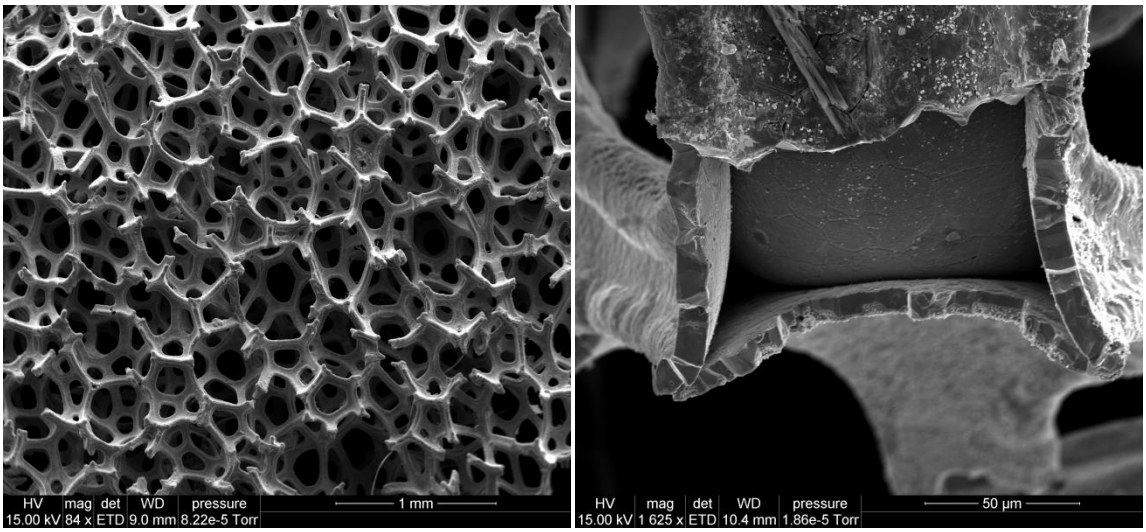


Figure 11 : Mousse de nickel vierge essai 2

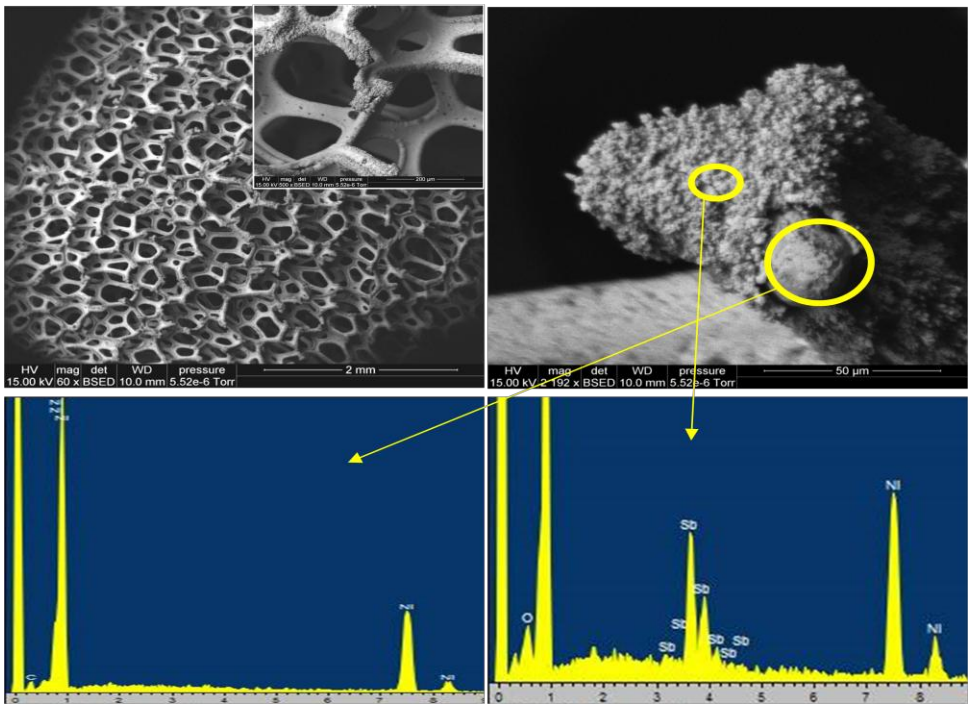


Figure 12 : Mousse de nickel vierge essai 3

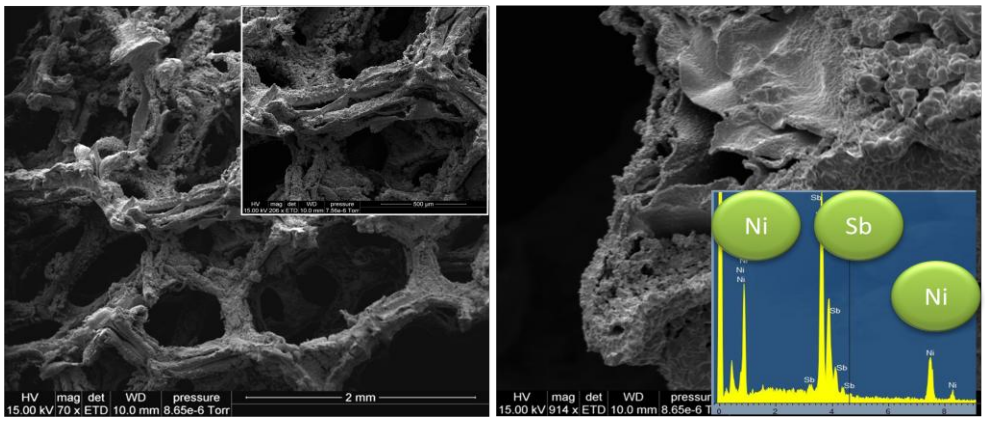


Figure 13 : Mousse de nickel vierge essai 4

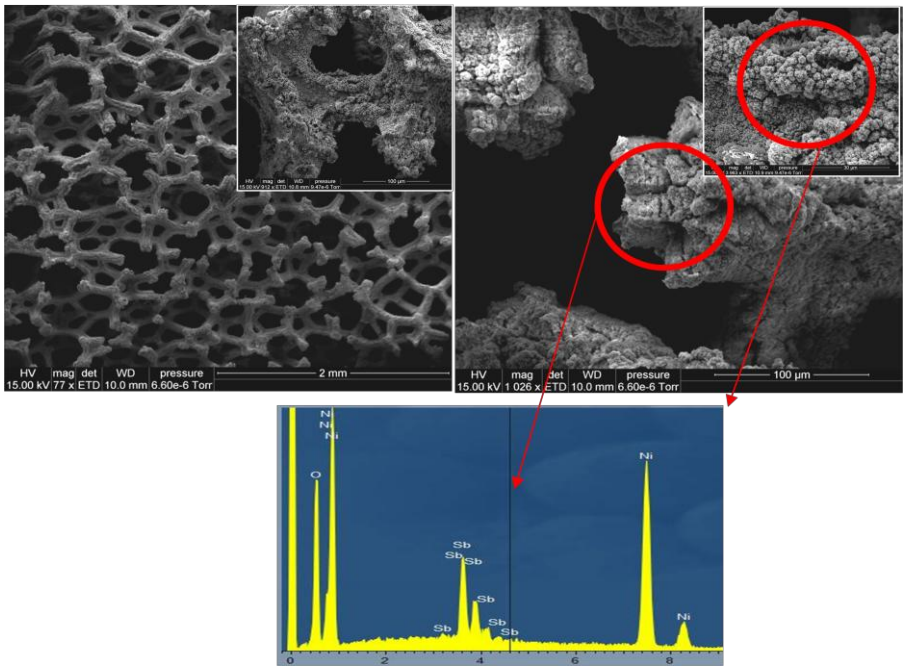


Figure 14 : Mousse de nickel essai 5.

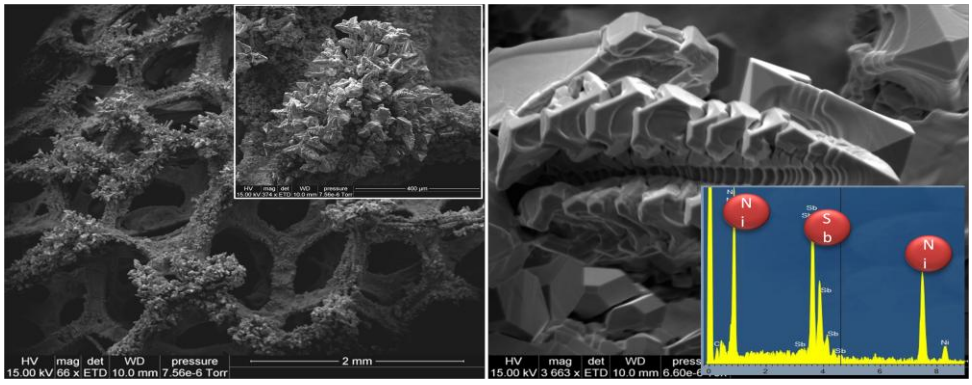


Figure 15 : Mousse de nickel vierge essai 6

ii. Analyse par diffraction des RX

La nature même des mousses rend les analyses en diffraction des RX très difficiles. Néanmoins, le nickel apparait nettement et pour les mousses traitées à des températures 400°C<T<450°C, une nouvelle phase assimilable à Ni_3Sb est identifiée, indiquant ainsi une réaction du support avec l'antimoine. Pour des températures supérieures à 450°C, Ni_3Sb apparait mélangé à NiSb (flèche, figure 16). Chose étrange pour des températures supérieures à 600°C, on ne remarque aucun autre pic de diffraction que celui du nickel, témoignant probablement de la difficulté de faire des RX sur ce genre de support.

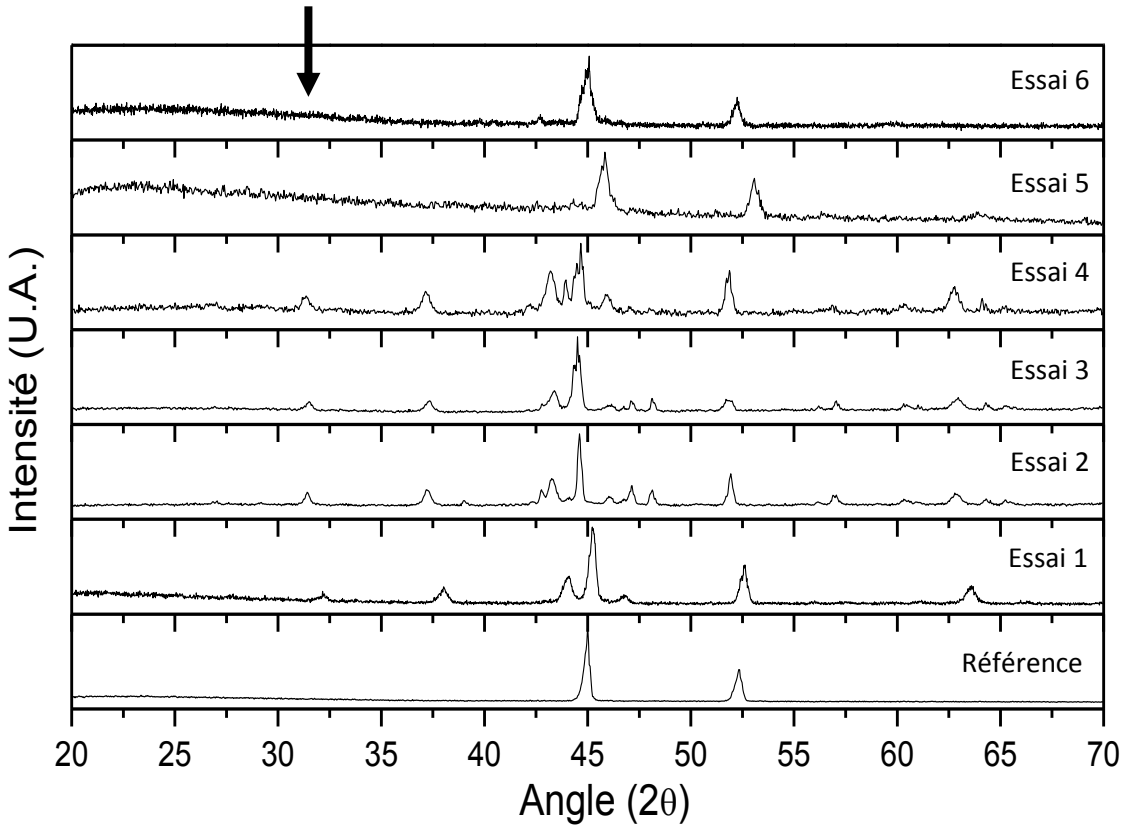


Figure 16 : Diffractogramme de RX des différents essais entrepris sur les mousses de Nickel avec dépôt d'antimoine.

iii. Tests électrochimiques

Dans ce chapitre deux tests électrochimiques différents vont être présentés, le premier est une mousse de nickel avec très peu d'antimoine déposé en surface (essai 3), le deuxième (essai 6) en revanche est une mousse de nickel ayant fortement réagi avec l'antimoine.

La figure 17 montre que l'activité électrochimique de l'essai 3 est faible confirmant que peu d'antimoine a réagi. La tenue en cyclage ne semble pas améliorée et on note une capacité irréversible au premier cycle très importante. Néanmoins cette mousse a bien réagi avec l'antimoine car si ce n'était pas le cas, aucune activité électrochimique n'apparait.

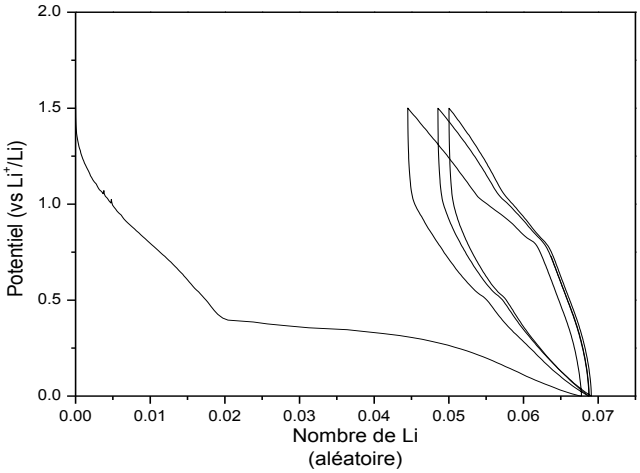


Figure 17 : Courbe galvanostatique de la mousse essai 3 avec un dépôt très faible d'antimoine.

Pour le deuxième test à partir de l'essai 6 (figure 18), on voit des plateaux très bien définis dont les potentiels en cyclage correspondent à la réaction du lithium avec Ni_3Sb pour le plateau à 0.6V et avec NiSb pour le plateau à 0.35V. Lors de la charge on observe un plateau de potentiel centré à 1V comme pour la plupart des antimoniures et un second phénomène à 1.5V. Lors de la deuxième décharge, on voit apparaitre un autre plateau de potentiel centré à 0.5V. Après le premier cycle, le maintien de la capacité est observé pendant une quinzaine de cycle.

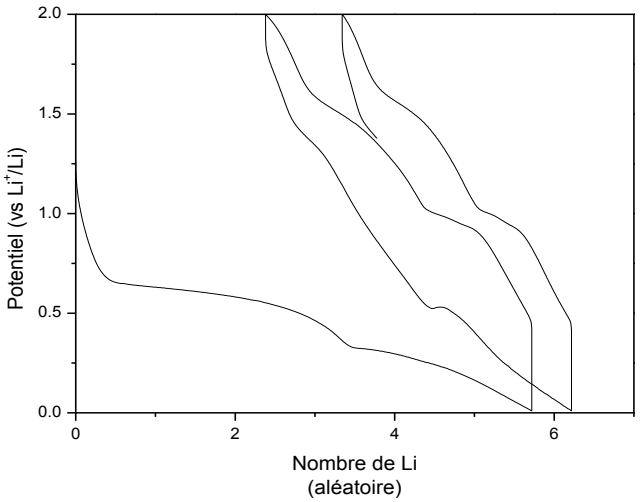


Figure 18 : Courbe galvanostatique de la mousse essai 6 avec un fort dépôt d'antimoine.

iv. Analyses Post-Mortem

Des analyses ont été entreprises en microscopie électronique à balayage après le cyclage d'une mousse afin de voir les modifications induites par le lithium (figure 19). La structure même de la mousse ne semble pas modifiée après le cyclage, en revanche à plus

fort grossissement on voit apparaitre dans les cavités des boules pouvant être le signe de cyclages répétés et de l'augmentation de volume mais aussi des craquelures en surface de certaines branches.

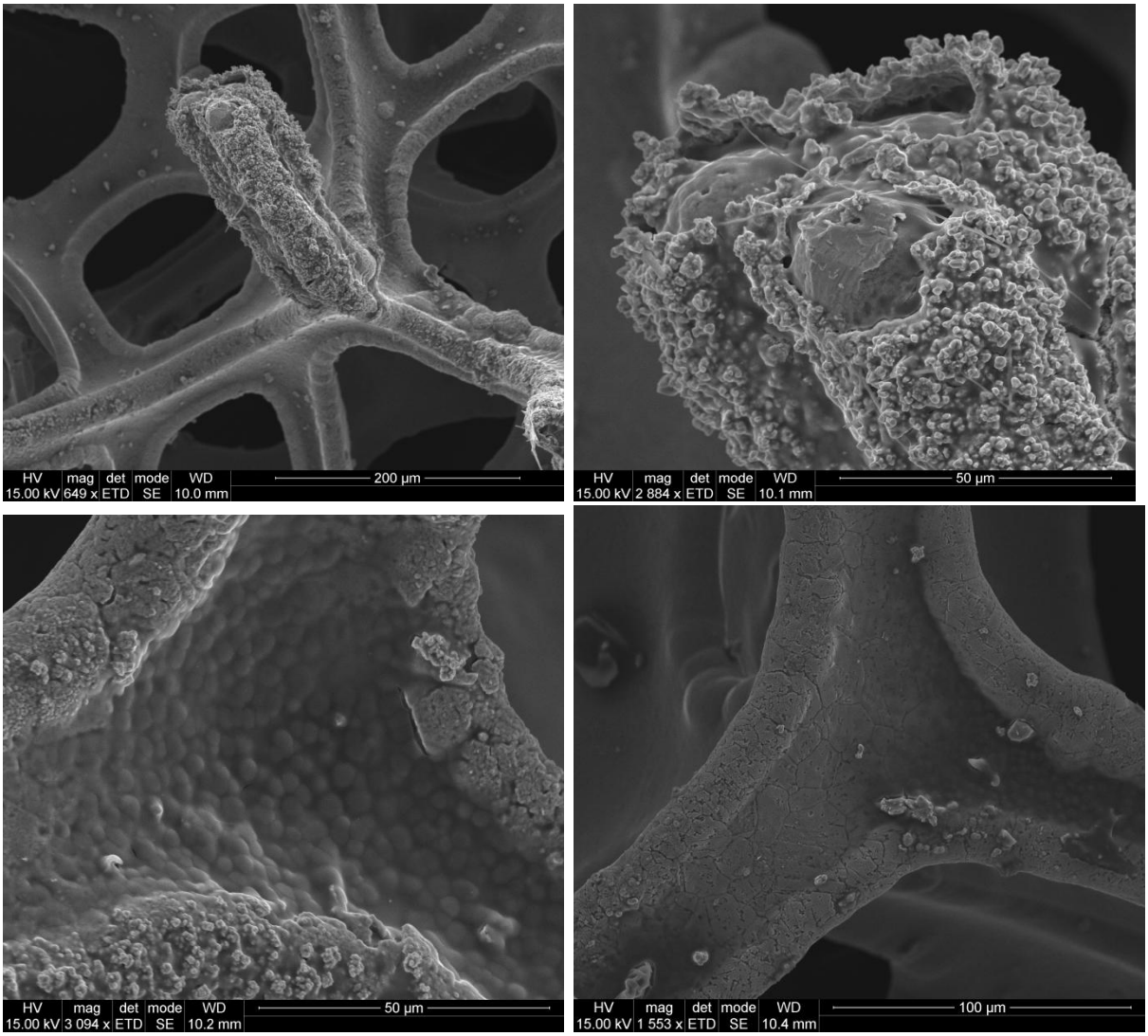


Figure 19 : Clichés MEB après le cyclage de ces mousses (essai 4) en batteries.

1.4- Nanopiliers de nickel

Comme précédemment pour les mousses et les couches minces, des essais de réaction de l'antimoine avec des nanopiliers de nickel ont été réalisés. L'ensemble des tests entrepris sur les nanostructurations sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous.

	Traitement thermique								
Essai n°	T°/(°C)	Durée	Rampe	trempe	Atmosphère	EDX (% at.)	Conditions de synthèses	Analyse MEB	Analyse DRX
1	300°C	24h	20°/min	rapide	Ar/H_2	92/8	Emulsion	Oui	-
2	350°C	24h	20°/min	rapide	Ar/H_2	70/30	Emulsion	Oui	-
3	380°C	24h	20°/min	rapide	Ar/H_2	70/30	Emulsion	Oui +/-	-
4	380°C	48h	20°/min	rapide	Ar/H_2	65/35	Flux	Oui +/-	-
5	390°C	8h	20°/min	rapide	Ar/H_2	75/25	Flux	Oui +/-	Ni_3Sb
6	390°C	48h	20°/min	rapide	Ar/H_2	65/35	Flux	Oui	Ni_3Sb
7	400°C	2h	20°/min	rapide	Ar/H_2	60/40	Flux	Oui +/-	$Ni_3Sb/NiSb$
8	400°C	6h	20°/min	rapide	Ar/H_2	50/50	Flux	Non	-
9	450°C	12h	20°/min	rapide	Ar/H_2	40/60	Flux	Non	$Ni_3Sb/NiSb$
10	500°C	2h	20°C/min	rapide	Ar/H_2	50/50	Flux	Non	NiSb
11	500°C	6h	20°/min	rapide	Ar/H_2	35/65	Flux	Non	-
12	600°C	8h	20°/min	lent	Ar/H_2	35/65	Flux	Non	$NiSb_2/NiSb$

Tableau 3 : Récapitulatif du traitement thermique appliqué aux nanopiliers de nickel.
(Analyse MEB : oui= conservation de la nanostructuration, non = destruction de la nanostructuration)

i. Microscopie électronique à balayage

L'imagerie par microscopie électronique à balayage est primordiale dans le cas des nanopiliers pour vérifier leur conservation après le traitement thermique.

La figure 20 montre les piliers de nickel (avant traitement) répartis de manière homogène. La hauteur moyenne d'un nanopilier est de l'ordre de 200nm. La figure 21 (essai 1) montre que les plots de nickel après réaction à 300°C-24h avec l'antimoine se sont partiellement agglomérés (déjà observé dans le cas de nanopiliers de Cu_3P et NiP_2). Les résultats obtenus par sonde EXD montrent un très faible dépôt d'antimoine inférieur à 10% ce qui explique en partie la bonne conservation de la nanostructure. Pour ce qui est de l'essai 2 (350°C-24h), comme pour l'essai 1, on conserve la nanostructuration, avec une tendance à l'agglomération des piliers (figure 22), et l'EDX montre de l'antimoine en plus grande quantité que dans l'essai 1, vraisemblablement à cause de la température de synthèse plus élevée. En revanche, pour l'essai 3, l'agglomération des plots est plus prononcée, et à certains endroits (photo 23), on remarque l'apparition de cristaux sur le support en nickel. Cependant on constate que même si les plots semblent s'agglomérer, la structuration est encore conservée pour cet essai. Sur l'essai 4 (figure 24) à 380°C mais avec un temps de synthèse deux fois plus long que l'essai 3, on remarque en surface des plots des zones très cristallisées témoignant d'une réaction du support en fonction de la température. A plus fort grossissement, on voit comme précédemment une agrégation des plots. Néanmoins, on devine encore les plots, ce qui signifie que la structuration n'a pas encore disparu. L'essai 5 (figure 25, 390°C-8h), réalisé à une température supérieure à celle de l'essai 4, mais de durée et traitement thermique plus courts, possède une quantité d'antimoine plus faible (25% contre 35% pour l'essai 4) et les plots y sont moins agglomérés. L'essai 6 (figure 26), montre une structuration conservée malgré une température de synthèse de 400°C. La conservation de cette structuration est vraisemblablement du au temps de synthèse très court (2h contre 8h pour l'essai 5), pourtant une quantité supérieure d'antimoine a été déposée. L'essai 7 (figure 27) montre des zones entièrement agglomérées et des zones encore nanostructurées, indiquant qu'à température égale mais avec une durée de traitement plus longue, on agglomère les plots et plus d'antimoine réagit (40% contre 35% pour l'essai 6). Pour les essais suivants et quel que soit le traitement thermique (température ou durée de synthèse), on constate une totale perte de la structuration du support et une épaisse couche

plus ou moins cristallisée, visible en surface témoigne du traitement thermique trop réactif (soit trop long et/ou à trop haute température) (figure 28-30).

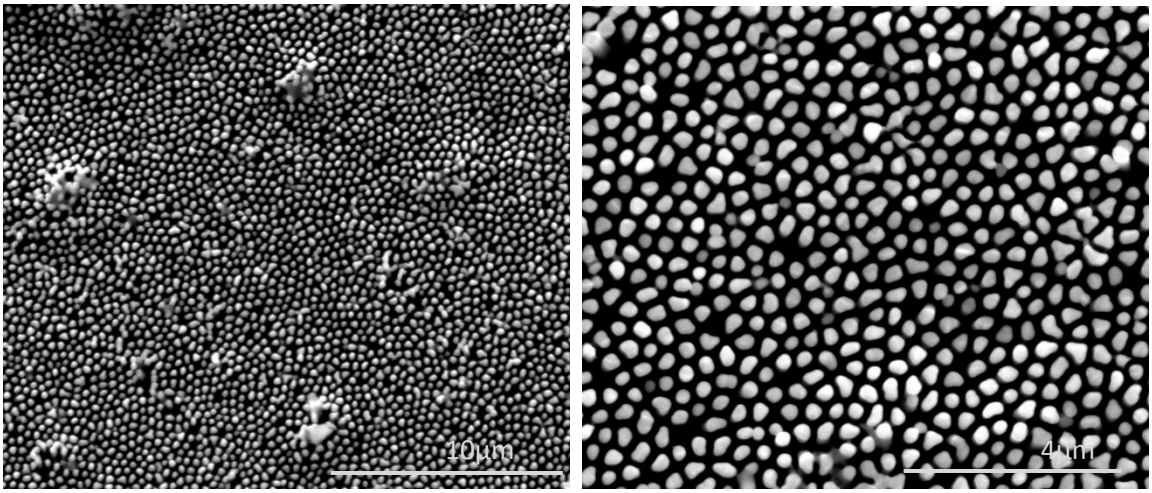


Figure 20 : nanopiliers de nickel.

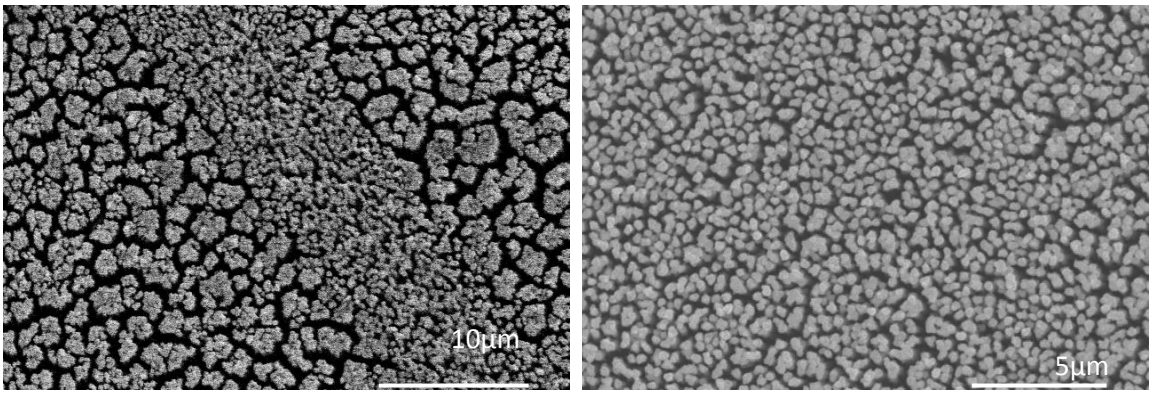


Figure 21 : nanopiliers de nickel avec dépôt d'antimoine essai 1.

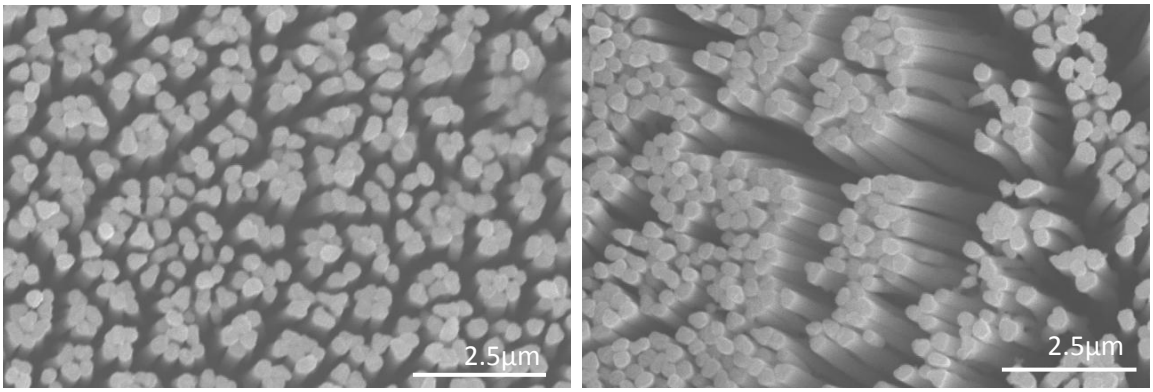


Figure 22 : nanopiliers de nickel avec dépôt d'antimoine essai 2.

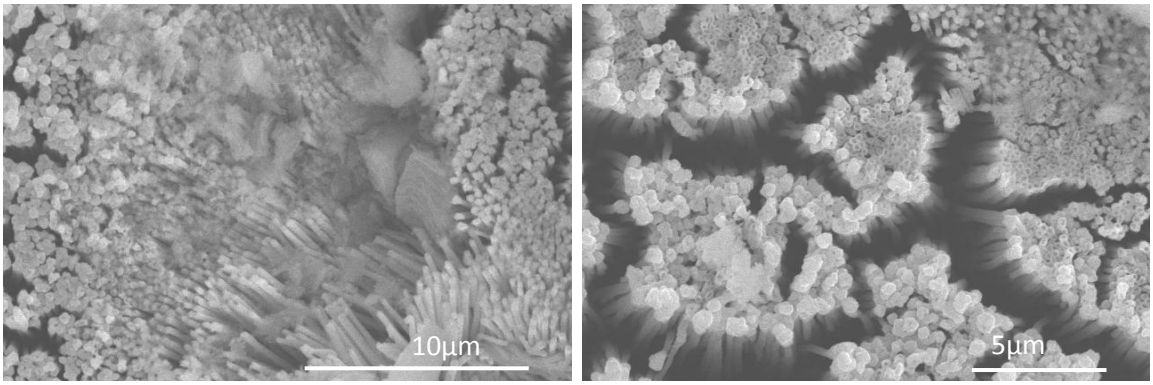


Figure 23 : nanopiliers de nickel avec dépôt d'antimoine essai 3.

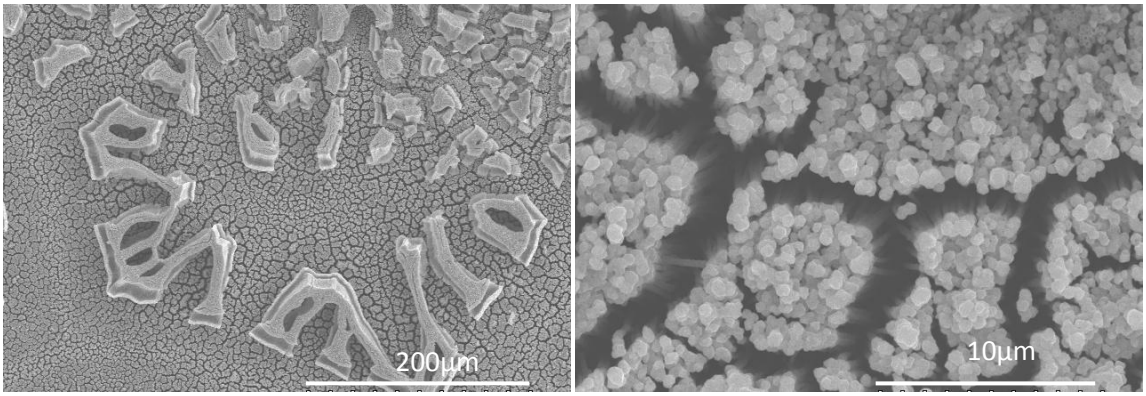


Figure 24 : nanopiliers de nickel avec dépôt d'antimoine essai 4.

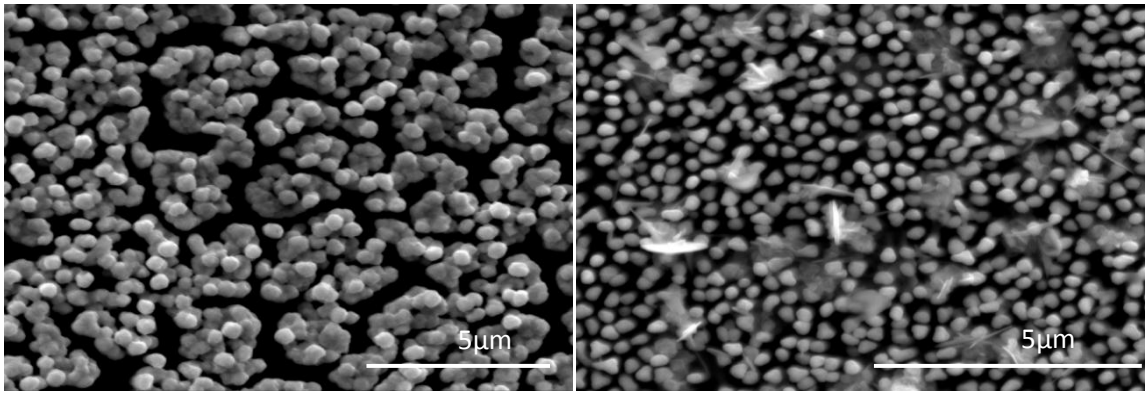


Figure 25 : nanopiliers de nickel avec dépôt d'antimoine essai 5.

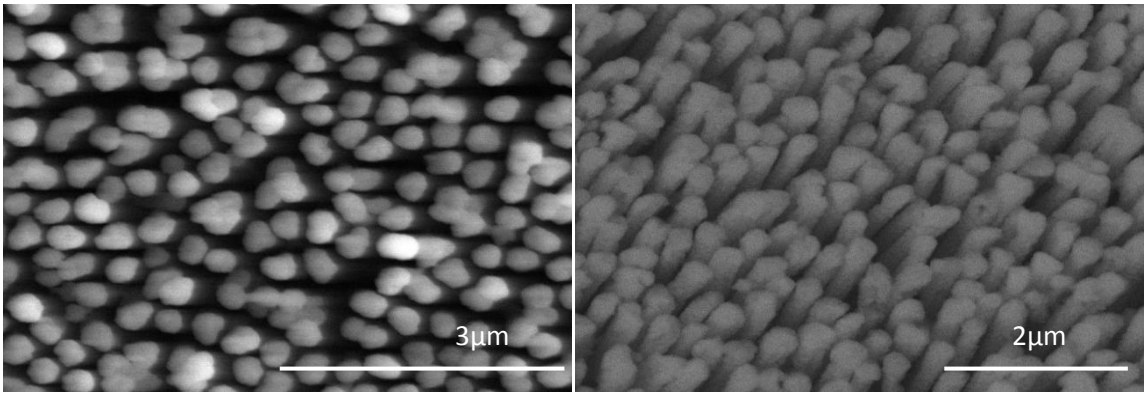


Figure 26 : nanopiliers de nickel avec dépôt d'antimoine essai 6.

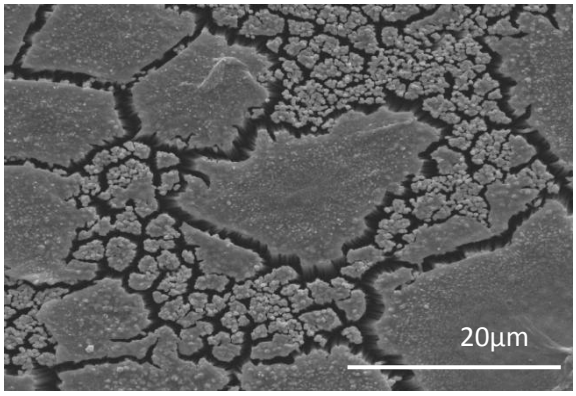


Figure 27 : nanopiliers de nickel avec dépôt d'antimoine essai 7.

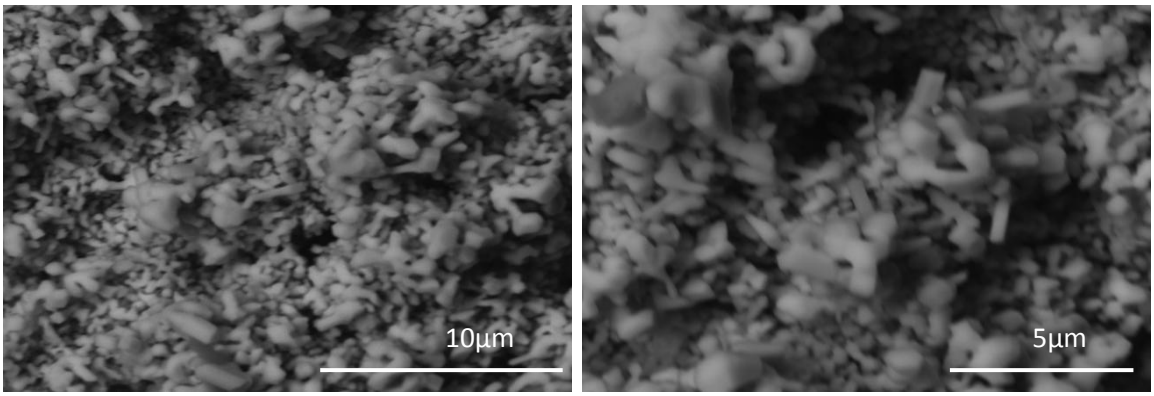


Figure 28 : nanopiliers de nickel avec dépôt d'antimoine essai 9.

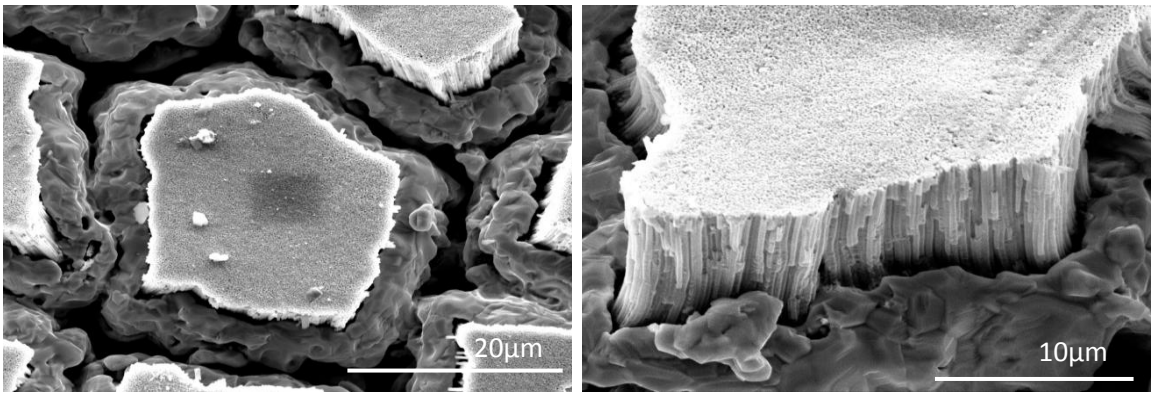


Figure 29 : nanopiliers de nickel avec dépôt d'antimoine essai 10.

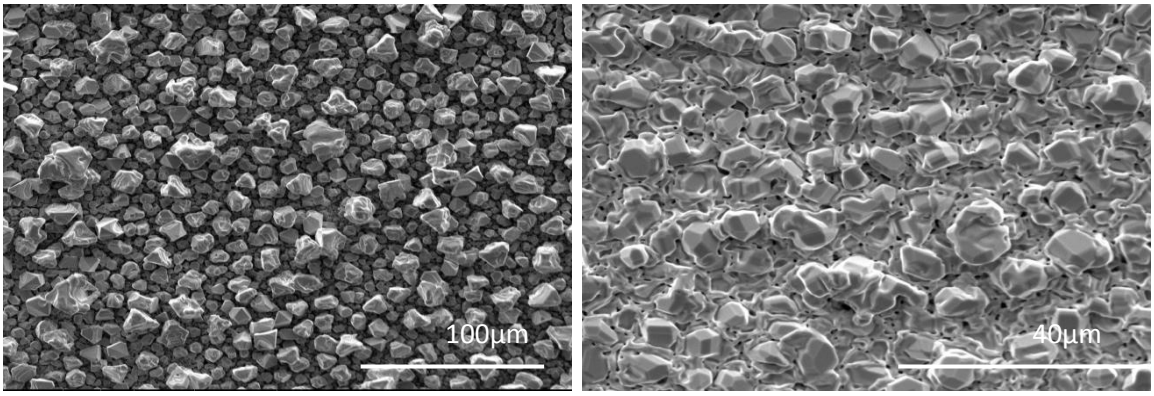


Figure 30 : nanopiliers de nickel avec dépôt d'antimoine essai 12.

ii. Caractérisation par diffraction des RX

Comme pour toutes les surfaces nanostructurées ou nanoarchitecturées, les analyses en diffraction des RX sont difficiles (figure 31). Pour des températures de synthèse inférieures à 380°C, aucun pic autres que ceux de Ni ne sont détectés.

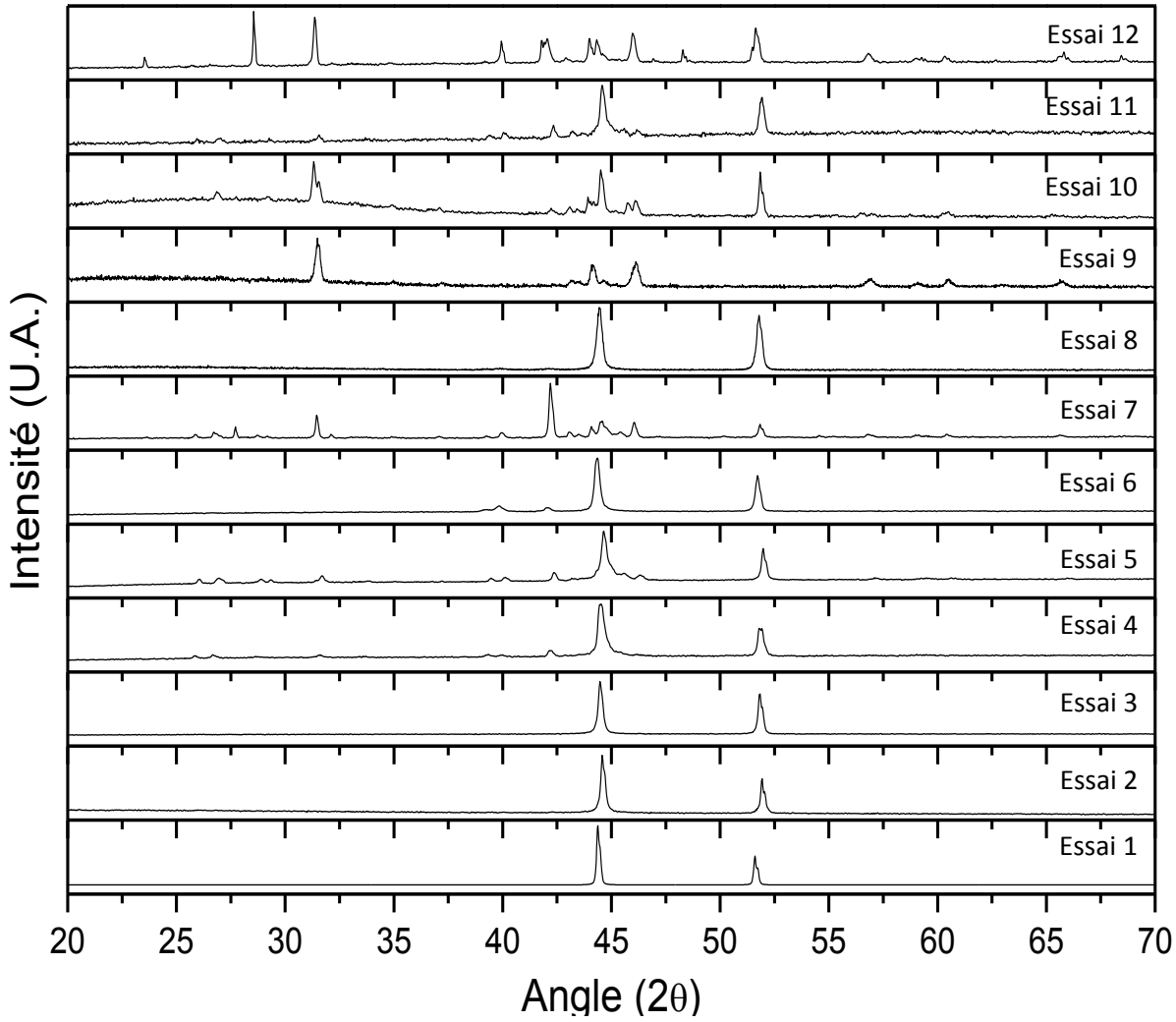


Figure 31 : diffractogramme des nanopiliers de nickel après réaction avec l'antimoine

Au delà de cette température, quelques pics de diffractions apparaissent et peuvent être indexés comme Ni_3Sb ce qui pourrait correspondre dans certains cas aux résultats donnés par sonde EDX. Pour des températures de 400°C et 450°C, on voit apparaitre un pic intense aux alentours de 31.5°, appartenant à NiSb (confirmé par l'EDX) et corrélativement les pics de nickel diminuent. Enfin pour les échantillons traités à des températures bien plus hautes, pour lesquels la microscopie a montré que la structuration n'était pas du tout conservée, on

voit apparaitre de nombreux pics de diffraction qui correspondent soit à NiSb soit à Ni_3Sb mélangé avec NiSb, soit enfin $NiSb_2$.

Les analyses en diffraction des RX donnent quelques éléments de réponses sur les matériaux susceptibles d'avoir été créés. Les tests électrochimiques ont été effectués sur plusieurs essais.

iii. Tests électrochimiques

La difficulté des tests électrochimiques sur ces électrodes supportées est l'estimation de la masse active introduite en cyclage. S'il est possible de connaitre la taille des piliers de nickel, il est difficile d'estimer la masse d'antimoine ayant réagi lors du traitement thermique, en d'autres termes l'épaisseur de nickel du pilier ayant réagi. Dans le cas des électrodes synthétisées avec du Cu_3P, nous avions montré que seulement la surface des nanopiliers avait réagi avec le phosphore et que le cœur du pilier était resté en cuivre, situation idéale pour augmenter la conductivité électronique de l'électrode.

Pour s'affranchir de ce problème de masse active, nous avons opté pour la mesure de la capacité en fonction de la surface géométrique de l'électrode. Une approche similaire a été entreprise par J.-M. Tarascon et P. Simon pour l'étude des électrodes de Fe_3O_4 et par notre groupe pour l'étude des électrodes de Ni_xP_y et Cu_3P. Ainsi sur les courbes galvanostatiques présentées ci-dessous, le nombre de lithium indiqué est aléatoire. Ne connaissant pas la masse active, l'estimation du régime de cyclage est donnée par la convention C/p avec p égal au nombre de lithium ayant réagi par unité formulaire en une décharge ou charge.

Seuls les tests électrochimiques les plus significatifs sont présentés, les figures 32 et 33 présentent les courbes galvanostatiques et dérivées correspondantes des essais 6 et 7.

Le processus (figure 32) à 0.6V pourrait correspondre à la conversion de Ni_3Sb en Li_3Sb en cyclage. Les résultats montrent une rapide chute de la capacité en fonction des cycles.

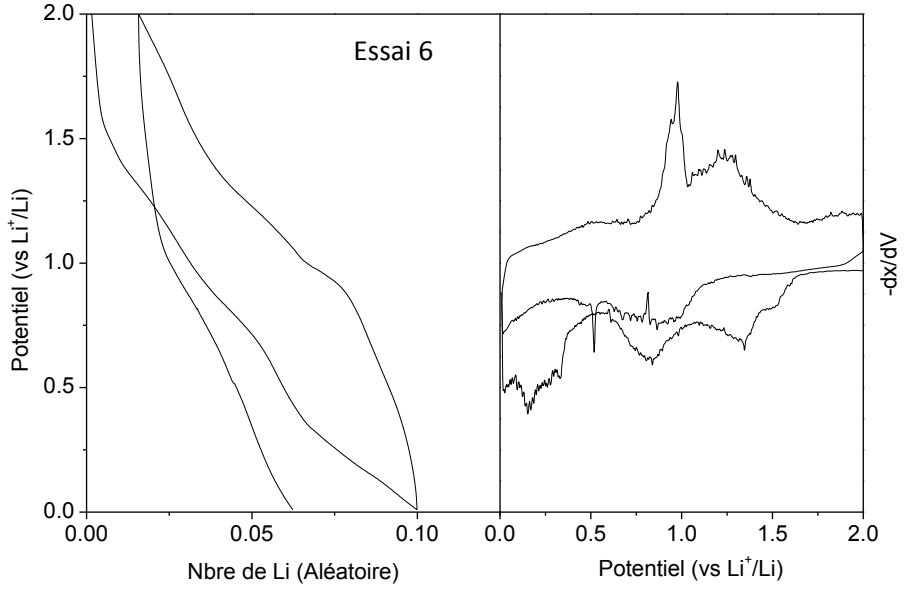


Figure 32 : Courbe galvanostatique et de dérivée correspondante pour une couche nanostructurée

Pour l'essai 7 (figure 33), le processus électrochimique à 0.35V peut correspondre à la conversion de NiSb en Li_3Sb. La capacité décroit de manière continue au fur et à mesure des cycles, après s'être maintenue à 1.5 mAh.cm² pendant les 15 premiers cycles. Pour cet essai 7 la structuration n'est que partiellement gardée.

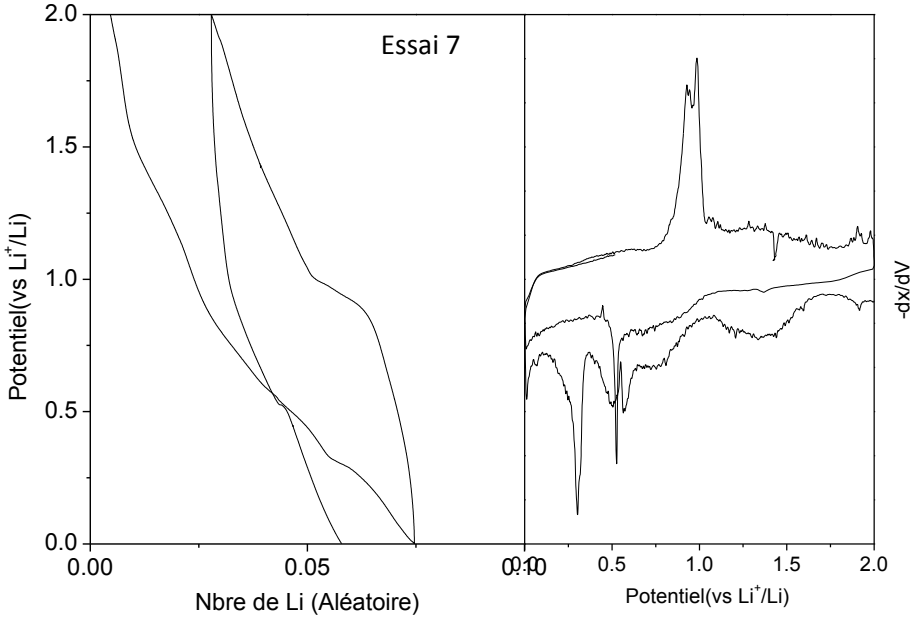


Figure 33 : Courbe galvanostatique et de dérivée correspondante pour une couche moitié nanostructurée

L'essai 12 dont la structuration a été détruite pendant le traitement thermique (essai 12, figure 34) présente une couche très cristallisée en surface.

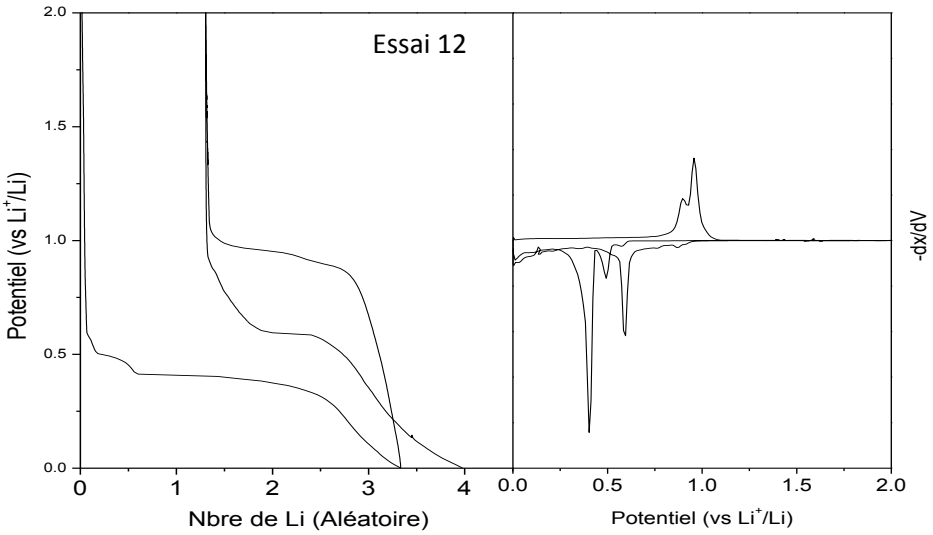


Figure 34 : Courbe galvanostatique et de dérivée correspondante pour une couche non nanostructurée

Les analyses de la courbe galvanostatique et sa dérivée montrent des plateaux de potentiels et des pics incrémentaux très bien définis qui pourraient correspondre à la conversion de $NiSb_2$ → Li_3Sb. La tenue en capacité pour ce type de "couche" est améliorée par rapport au même échantillon en poudre avec le maintien de 90% de la capacité initiale après 20 cycles.

iv. Analyse Post-Mortem

Des analyses en microscopie électronique à balayage ont été entreprises après le cyclage de ces nanostructurations pour observer l'influence du lithium sur la structuration (figure 35). Il semble que l'effet du cyclage, notamment de l'expansion volumique n'ait que peu d'effets sur la structure des piliers. Même après 50 cycles, cette structure semble rester intacte.

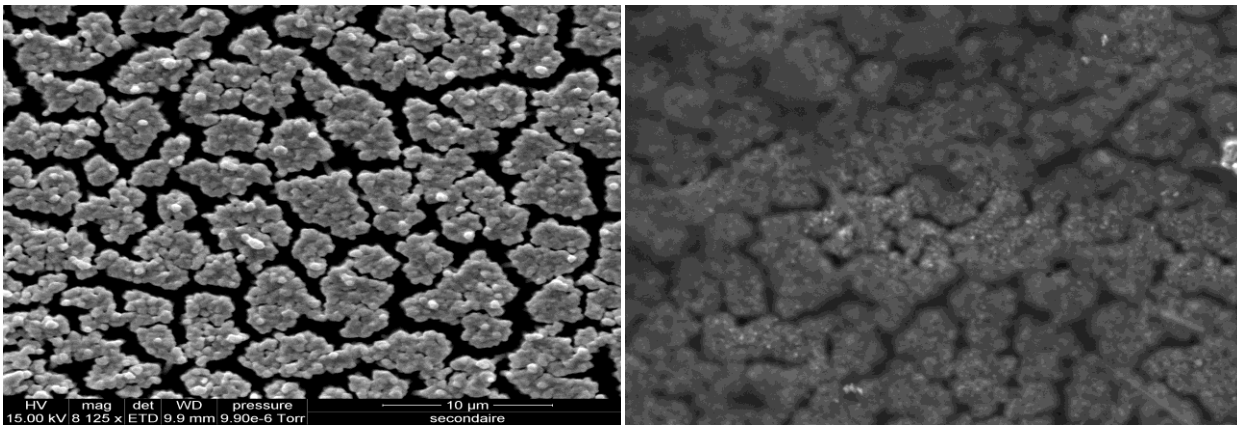


Figure 35 : Cliché de microscopie électronique à balayage avant (gauche) et après cyclage (droite).

Les tentatives d'essais pour l'amélioration des propriétés électrochimiques des antimoniures de métaux de transition essentiellement ($NiSb_2$), ont montré qu'il était possible de préparer des couches d'épaisseurs encore inconnues de $NiSb_x$ (Ni_3Sb/NiSb), sur support de nickel, des couches de Ni_3Sb/NiSb sur mousse de nickel et des nanopiliers de NiSb/$NiSb_2$. Les premiers tests électrochimiques ont permis de reconnaitre les réactions attendues pour ces alliages vis-à-vis du lithium et montrent déjà, dans le cas d'une couche épaisse de $NiSb_2$ sur nickel une amélioration de la tenue en capacité.

Les essais de structuration d'électrodes à base d'antimoniures de nickel devront être poursuivis pour voir si réellement une amélioration de cyclabilité et cinétique peut ainsi être obtenue.

Chapitre Six

"Le veritable voyage de decouverte ne consiste pas a chercher de nouveaux paysages mais a avoir de nouveaux yeux"

Marcel Proust

Le travail de ce mémoire s'est articulé autour de deux grandes familles de matériaux. La première, les oxydes de titanes de type ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ visait à améliorer les propriétés électrochimiques d'une famille déjà largement étudiée et dont les applications visées sont les applications de puissance. En effet ce matériau présente de nombreux avantages (tableau 1), néanmoins pour des raisons stériques, sa capacité spécifique est limitée (130 $mAh.g^{-1}$/200 $mAh.g^{-1}$ théorique). Nous avons vu que l'apport de carbone (via un agent carboné tel que le sucrose) sous une atmosphère contrôlée et réductrice (Ar/H_2) permettait de manière originale, de "booster" les performances de ce matériau. En effet dans ces conditions, des composites ramsdellite/spinelle se forment, ce qui permet d'atteindre pour la première fois la capacité théorique du matériau (200 $mAh.g^{-1}$); d'autres atmosphères réductrices ont été testées telles que N_2, N_2/H_2 et Ar et hormis l'azote, toutes ont permis une amélioration non négligeable de la capacité sans modifier les autres propriétés électrochimiques. Nous avons essayé de comprendre le rôle du carbone au sein de ces matériaux en faisant appel à différentes techniques de caractérisation. Le carbone créé est un carbone actif qui, logé dans les canaux de la ramsdellite est susceptible de créer des liaisons Ti-O-C. La phase ramsdellite est alors appauvrie en lithium ce qui est compensé par la création d'une phase plus riche en lithium (spinelle sous Ar/H_2, Li_2TiO_3 sous N_2/H_2). La phase ramsdellite modifiée par le carbone a un comportement monophasé lors de l'insertion/extraction du lithium. La substitution du lithium par du carbone dans la ramsdellite permet *in fine* une insertion plus grande de lithium, en cyclage. Seules les expansions volumiques sont légèrement supérieures mais restent négligeables en comparaison avec l'autre famille de matériaux étudiés dans ce mémoire. Ce travail a mis en évidence, un nouveau champ d'investigation dans ces oxydes de titane, qui est de préparer in-situ, des composites présentant des fortes capacités par modification de formulation. Les oxydes de titane présentent, de très nombreuses phases proches en stœchiométrie, ce qui permet de préparer des composites avantageux par de faibles taux de substitution. Concernant la ramsdellite, l'objectif serait maintenant de vider totalement les canaux de leur lithium lors de la synthèse pour ensuite gagner en capacité lors du cyclage.

Les antimoniures de métaux de transition de type $Ni_xFe_{1-x}Sb_2$ ont été étudiés pour la première fois dans ce mémoire. Cette famille de matériaux d'électrodes négatives vise des applications très différentes de celles de la première famille. Dans ce cas c'est l'énergie qui

est la propriétée recherchée. Cette famille d'électrodes étant nouvelle, les propriétés électrochimiques en cyclage ont été mesurées pour comprendre le mécanisme réactionnel lors de l'insertion/extraction du lithium. L'intérêt que présente l'étude des phases $Ni_xFe_{1-x}Sb_2$ (x=0; 0.25; 0.5; 1) repose sur le fait qu'elles sont toutes isostructurales ce qui permet de sonder le rôle du métal de transition dans le mécanisme électrochimique. En effet toutes ces phases (comme l'ensemble des antimoniures) se transforment en décharge en Li_3Sb sous sa forme cubique et en nanoparticules métalliques. Pourtant les mécanismes et performances en charge, puis en cyclage sont très différents.

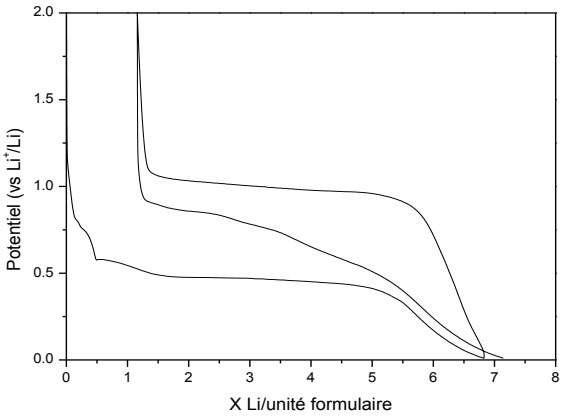
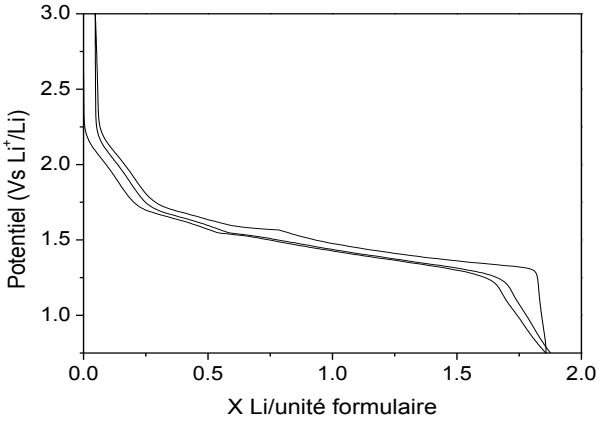
$NiSb_2$	$Li_2Ti_3O_7$ sous Ar/H_2
	
Type de synthèse	
Voie céramique 620°/5j	Voie céramique 980°C/2h
Capacité ($mAh.g^{-1}$) après 10 cycles	
520 $mAh.g^{-1}$ 4300 $mAh.cm^{-3}$	190 $mAh.g^{-1}$ 602 $mAh.cm^{-3}$
Expansion volumique	
≈ 190%	3%
Mécanisme	
$NiSb_2 \rightarrow Li_{0.5}NiSb_2 \rightarrow$ 2 $2Li_3Sb + Ni°$ $Li_3Sb + Ni° \rightarrow NiSb_{2-x}$-HP + Sb $Sb + NiSb_{2-x} \rightarrow Li_2Sb \rightarrow 2\ Li_3Sb + Ni°$ Conversion	$Li_2Ti_3O_7 \leftrightarrow Li_{2+x}Ti_3O_7$ $Li_4Ti_5O_{12} \leftrightarrow Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ Monophasage
Energie/Puissance après 10 cycles	
C/10 520 Wh/kg 4300 Wh/L C 420 Wh/kg 3470 Wh/L	C/10 304 Wh/kg 963 Wh/L C 240 Wh/kg 760 Wh/L
C/10 7.5 W/kg 62.3 W/L C 66 W/kg 551 W/L	C/10 14 W/kg 44 W/L C 150 W/kg 475 W/L
Applications	
- Appareillage portatif (1 à 100W)	- Voiture électrique (50 à 100kW)
Avantages	
- Grande capacité massique et volumique - Echange massif d'électrons	- -Faible polarisation - -Rapidité des échanges cinétiques - -Bonne tenue en capacité
Inconvénients	
- Toxicité - Polarisation importante - Cinétique - coût	- -Coût (atmosphère Ar/H_2) - Potentiel élevé - - Capacité limitée

Tableau 1 : Tableau comparatif entre $NiSb_2$ et $Li_2Ti_3O_7$ avec carbone sous Ar/H_2.

Les mécanismes obtenus pour cette famille de composés $Ni_xFe_{1-x}Sb_2$ sont résumés ci-dessous:

- $NiSb_2$: après l'insertion d'un premier lithium par un mécanisme monophasé qui crée la phase Li_xNiSb_2 (avec 0.5<x<1), on observe la conversion de cette phase en Li_3Sb et nanoparticules de nickel. Lors de la charge, on assiste à un double processus d'oxydation de (Li_3Sb + Ni) pour former Sb (minoritaire 30%) et une autre phase qui pourrait correspondre à une phase $NiSb_{2-x}$ désordonnée et légèrement déficiente en antimoine (qui d'après la littérature pourrait être la phase $NiSb_2$ sous sa forme haute pression ($NiSb_{2-x}$–HP)). Lors de la deuxième décharge, on assiste à la transformation plusieurs fois décrite dans la littérature de Sb en Li_2Sb puis en Li_3Sb; et à la réduction de la phase $NiSb_2$-HP en Li_3Sb+Ni. La formation de cette phase "$NiSb_{2-x}$" en charge, et son activité électrochimique en décharge se reproduisent sur les cycles suivants ce qui est à l'origine du très bon maintien de la capacité élevée (> 500 $mAh.g^{-1}$) sur de nombreux cycles.
- Pour le composé $FeSb_2$, structure isotype de $NiSb_2$, un mécanisme radicalement différent a été mis en évidence. Tout d'abord les plateaux de conversion sont à des potentiels bien plus hauts que ceux de $NiSb_2$. Les 4 premiers lithium insérés correspondent à la transformation de la phase $FeSb_2$ en une nouvelle phase (X) jusqu'ici non décrite dans la littérature dont la composition serait proche de $Li_4Fe_{0.5}Sb_2$. Cette phase a été étudiée. Elle est isotype de Li_3Sb. La fin du mécanisme en première décharge, conduit à un "déplacement" des ions fer de $Li_4Fe_{0.5}Sb_2$, remplacés par du lithium pour former Li_3Sb sans changement structural. Lors de la charge on a reformation de cette nouvelle phase ternaire mais aussi d'une grande quantité d'antimoine (ce qui n'est pas favorable à une bonne cyclabilité). Pour la deuxième décharge on a à nouveau la conversion de Sb ↔ Li_2Sb ↔ Li_3Sb et la phase ternaire est de nouveau active, puisqu'elle se réduit en Li_3Sb + Fe, mais cette réduction de la phase X n'est possible que si elle n'est pas totalement amorphisée durant la charge.

Le métal de transition a donc un impact très important sur le mécanisme de ces phases marcassites puisque celui-ci est radicalement différent en présence de nickel et/ou de fer.

Ces deux métaux diffèrent de deux électrons dans leur configuration électronique fondamentale à savoir, [$4s^2 3d^6$] pour le fer et [$4s^2 3d^8$] pour le nickel.
Nous avons voulu sonder le comportement électrochimique de la phase mixte $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$.

- La première décharge se caractérise par la transformation de $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ en une phase lithiée probablement proche de la composition $Li_4Fe_xNi_ySb_2$ (X') (plateau de potentiel légèrement inférieur à celui observé dans le cas de $FeSb_2$). Cette phase est non décrite dans la littérature et isotype structurale de Li_3Sb cubique avec une maille plus petite. En fin de décharge, le lithium substitue les atomes de fer et de nickel de cette phase X' pour former Li_3Sb avec des nanoparticules de fer et probablement de nickel. Lors de la charge, l'oxydation du composite Li_3Sb/Fe/Ni provoque la restructuration de la phase quaternaire $Li_4Fe_xNi_ySb_2$, d'antimoine et peut être de la phase $NiSb_2$ désordonnée (HP). La phase X' n'est pas amorphisée mais semble inactive en fin de charge dans ce cas. En deuxième décharge comme pour les autres binaires, on a formation d'alliages de Li_2Sb et Li_3Sb à partir de Sb, et la phase X' se réduit en Li_3Sb + M°. Si la phase "$NiSb_{2-x}$" a été reformée en charge, il est probable qu'elle participe aussi à la conversion vers Li_3Sb + Ni°.

La comparaison des mécanismes de $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ et de $FeSb_2/NiSb_2$ montre clairement que seule la décharge est caractéristique du matériau de départ (et $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$ n'est pas équivalent au mélange $NiSb_2/FeSb_2$) et qu'ensuite, lors des charges et des décharges suivantes, le mécanisme est le même dans les deux cas d'électrode. Néanmoins la cyclabilité est nettement meilleure dans le cas de la phase ternaire, probablement en raison de la création d'interfaces différentes.

Les conditions thermodynamiques rencontrées lors du cyclage de ces phases antimoniures (ou phosphures) sont extrêmement spécifiques puisque souvent elles amènent à former des phases non décrites dans la littérature et difficiles à synthétiser par d'autres méthodes classiques. La formation de ces phases intermédiaires lors du cyclage des antimoniures semble favorable à une meilleure cyclabilité. D'autres phases d'antimoniures mériteraient d'être revisitées car une observation rapide en DRX in-situ, de NiSb et $CoSb_3$ par exemple, permet de mettre en évidence que des phases intermédiaires sont formées (décalage des pics/Li_3Sb (24°, 27°, 38°)) (figure2).

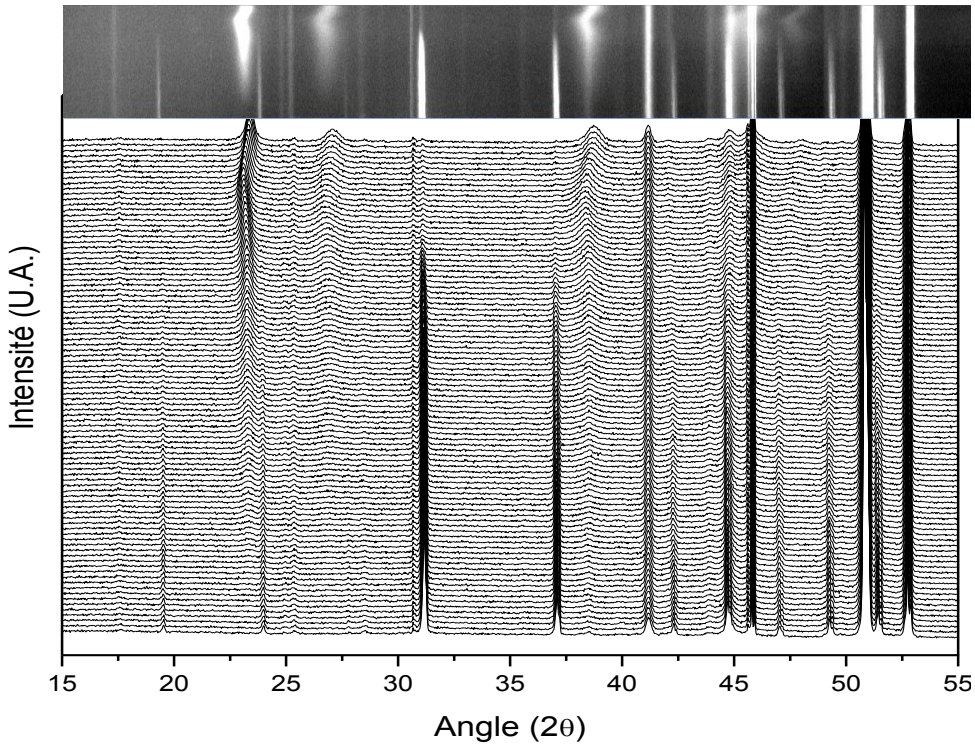


Figure 1 : DRX in-situ de $CoSb_3$.

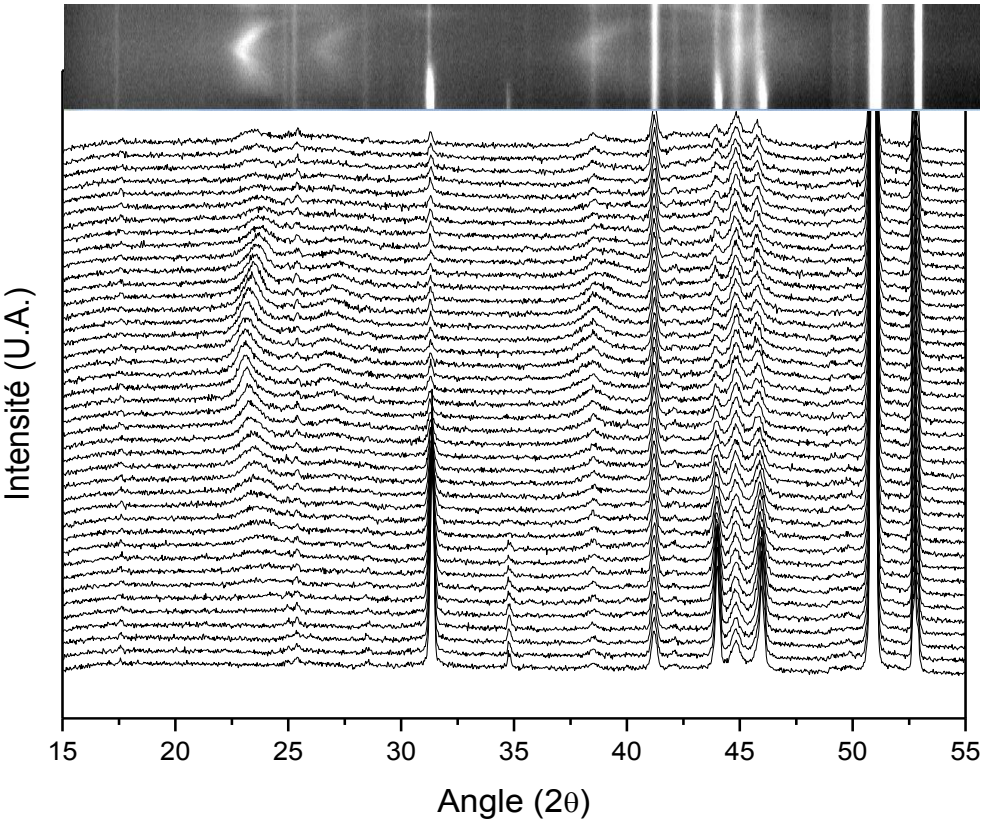


Figure 2 : DRX in-situ de NiSb.

Ces résultats montrent la difficulté de la compréhension du rôle du métal de transition dans ces antimoniures. Cependant des calculs de structures de bandes entrepris sur cette famille d'antimoniures permettent de proposer quelques éléments de réponse.

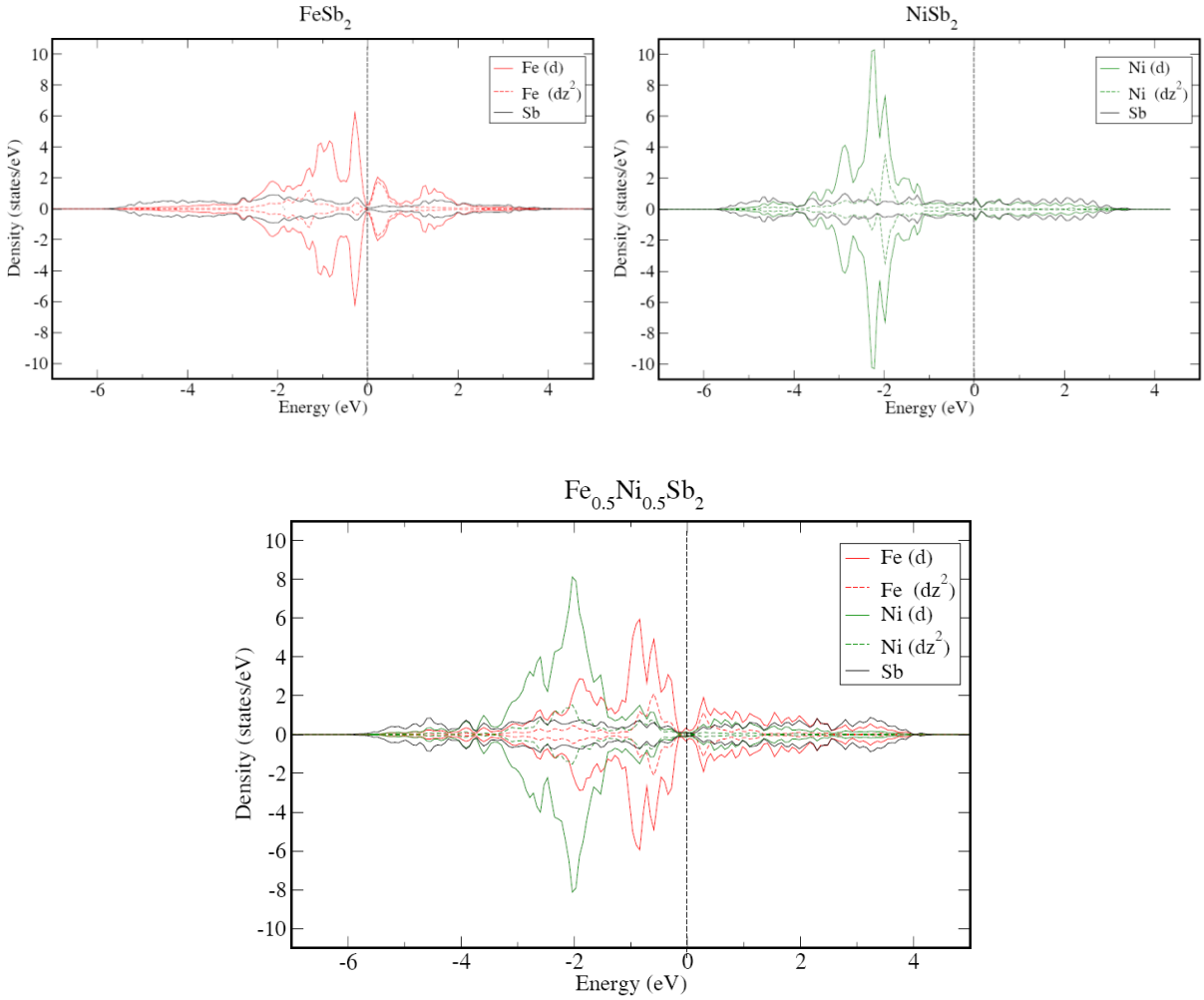


Figure 3 : Densités d'états partiels de a) Fe(d), Fe(dz²) et Sb pour $FeSb_2$ b) Ni(d), Ni(dz²) et Sb pour $NiSb_2$ et c) Fe(d), Fe(dz²), Ni(d), Ni(dz²) et Sb pour $Fe_{0.5}Ni_{0.5}Sb_2$.

Les densités d'états projetées sur les orbitales atomiques des éléments M et Sb (figure 3) montrent que les premiers niveaux électroniques concernés (au dessus du niveau de Fermi) par la réduction sont majoritairement des niveaux Fe (dz²) pour $FeSb_2$ alors que pour $NiSb_2$, les premiers niveaux réduits sont des niveaux Ni (d) et Sb. On comprend dès lors que dès la réaction des premiers lithium avec $FeSb_2$, du fer soit extrudé pour former du fer métallique, alors que l'antimoine n'est que peu modifié de $FeSb_2$ → $Li_4Fe_{0.5}Sb_2$. Dans le cas de $NiSb_2$ les atomes de nickel comme d'antimoine vont être simultanément réduits lors de l'insertion pour former $Li_{0.5}NiSb_2$ puis lors de la conversion vers Li_3Sb/Ni. Enfin pour le système ternaire,

on remarque une similitude avec $FeSb_2$. Les premiers niveaux électroniques concernés sont ceux du fer, ce qui explique que le mécanisme de la phase ternaire soit proche de celui de $FeSb_2$ en première décharge. Un transfert électronique Ni → Fe est cependant observé dans le composé ternaire par rapport à $FeSb_2$, permettant alors d'expliquer le potentiel électrochimique légèrement inférieur observé en première partie de décharge de $Ni_{0.5}Fe_{0.5}Sb_2$ par rapport à $FeSb_2$.

Ces résultats de mécanismes de réactions d'antimoniures vis-à-vis du lithium s'ajoutent à ceux décrits dans la littérature. Il semble que lorsqu'un intermédiaire réactionnel est mis en place pendant le cyclage (en d'autres termes si lors de l'oxydation, un antimoniure de métal est reformé (exemple : $NiSb_2$-HP pour $NiSb_2$)), alors les capacités et la tenue en cyclage sont améliorées. Ce mécanisme est en compétition avec la conversion Li_3Sb → Sb, conduit à une très mauvaise cyclabilité. Dans notre cas, le nickel semble favorable puisque la phase dite $NiSb_2$-HP reformée en charge reste active lors des cycles suivants et est sans doute à l'origine de la bonne tenue en cyclage de ce matériau (vis-à-vis de l'ensemble des antimoniures testés à ce jour). En parallèle des essais de batteries sous forme de film polymère ont été réalisés selon la technologie Bellcore [49], afin d'améliorer la cyclabilité. $NiSb_2$ est d'ailleurs actuellement en test de "prototypage" au LRCS d'Amiens, dans le cadre du réseau Alistore.

Des améliorations ont été tentées sur les familles de binaires afin de conserver leurs bonnes propriétés électrochimiques et d'améliorer la capacité en cyclage et/ou la tenue en cyclage en modifiant le support de l'électrode. Nous avons vu qu'il est possible de faire réagir un support de nickel avec de l'antimoine malgré le problème de la température de vaporisation trop élevée. Les résultats ont montré toute la difficulté d'adapter le traitement thermique pour l'obtention d'une phase définie sans détruire le support. Les premiers résultats ont montré la faisabilité de cette approche qu'il faudra développer notamment pour démontrer si l'amélioration de l'interface matériau actif/électrolyte (par une surface spécifique plus grande du matériau actif) et de l'interface matériau actif/collecteur de courant (interface chimique dans ce cas) permettent par l'amélioration des conductivités ioniques et électroniques, une amélioration de la cyclabilité et l'augmentation du régime.

Au travers de ce mémoire nous avons donc déterminé les mécanismes en cyclage de plusieurs familles de matériaux. Nous avons essayé, au travers du mécanisme de matériau

actif, de comprendre les performances variables de ces matériaux. Une batterie est formée d'électrodes, mais également d'électrolytes, de séparateurs…et bon nombre de limitations des performances peuvent provenir des réactions créées aux interfaces multiples de la batterie. L'analyse notamment des réactions de l'électrolyte avec ces matériaux de conversion, surtout dans les zones de bas potentiel fait partie de la suite de ce sujet. L'objectif sera également de trouver l'électrolyte qui correspond le mieux à ce type de matériau, en évitant justement les réactions limitantes.

Nous avons montré que le champ d'investigation des électrodes négatives reste vaste, que ce soit par modification de la formulation d'une électrode déjà avancée (industriellement) comme la ramsdellite (étudiée pour ses propriétés de puissance, son faible coût et sa non toxicité) ou en sondant de nouvelles phases par une approche plus fondamentale comme les antimoniures (forte énergie).

References

[1] Site internet de l'ONU, **1997**.
[2] Site internet de l'INSEE, **2003**.
[3] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **Novembre 2001**, 359.
[4] M. Jacquier, *Les techniques de l'ingenieur* **1973**, *D94*.
[5] R. M. Dell, *Solid State Ionics* **2000**, *134*, 139.
[6] J. B. Goodenough, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 184.
[7] J. O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, *Journal of Power Sources* **1996**, *68*, 87.
[8] L. Fisher, G. Winker, G. Jander, *Z. Elektrochem* **1958**, *62*, 1.
[9] G. Caillon, *Les techniques de l'ingenieur*, *E 2 140*.
[10] A. de Guibert, *Actualité chimique* **1998**, *3*, 15.
[11] E. Engelsman, R. Melchior, **2005**, *DE 177*.
[12] C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, S. Levasseur, J. P. Peres, C. Pouillerie, G. Prado, L. Fournes, F. Weill, *International Journal of Inorganic Materials* **1999**, *1*, 11.
[13] N. Terada, T. Yanagi, S. Arai, M. Yoshikawa, K. Ohta, N. Nakajima, A. Yanai, N. Arai, *Journal of Power Sources* **2001**, *100*, 80.
[14] C. A. Colin, *Solid State Ionics* **2000**, *134*, 159.
[15] M. Lazzari, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *126*, 349.
[16] M. Armand, D. W. Murphy, J. Broadhead, B. C. H. Steele, Plenum ed., New York, **1980**, p. 145.
[17] J. M. Tarascon, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2864.
[18] A. R. Armstrong, P. G. Bruce, *Nature* **1996**, *381*, 499.
[19] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, *Science* **1997**, *276*, 1395.
[20] P. Poizot, S.Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, *Nature* **200**, *407*, 496.
[21] K. Mizushima, P. Jones, P.Wiseman, J. Goodenough, *Solid State Ionics* **1981**, *3-4*, 171.
[22] J. Dahn, U.V.Sacken, M. Juzkow, H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2207
[23] D. Guyomard, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 937.
[24] M. Lazzari, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 773.
[25] Y. Kida, K. Yanagida, A. Funahashi, T. Nohma, I. Yonezu, *Journal of Power Sources* **2001**, *94*, 74.
[26] D. Guerard, A. Herold, *Carbon* **1975**, *13*, 337.
[27] J. O. Besenhard, *Carbon* **1975**, *14*, 93.
[28] P. G. Bruce, *Soli State Ionics* **2008**, *179*, 752.
[29] R. Schöllhorn, A. Payer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 67.
[30] E. Peled, D. Golodnisitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L208.
[31] S. Martinet, H. Rouault, (Ed.: C. d. CEA), **2000-2001**.
[32] M. Endo, C. Kim, K.Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, *Carbon* **2000**, *38*, 183.
[33] J. Dahn, T. Zheng, Y. L. Xue, J. S. Xue, *Science* **1995**, *270*, 590.
[34] R. Alcantara, J. M. Jimenez-Mateos, J. L. Tirado, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 201.
[35] J. Dahn, W.Xing, Y. Gao, *Carbon* **1997**, *35*, 825.
[36] L. Zou, F. Kang, Y. P. Zheng, W. Shen, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 3930.
[37] Y.-S. Park, S.-M. Lee, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 3339.
[38] G. Wang, X. Shen, J. Yao, J. Park, *Carbon* **2009**, *Accepted Manuscript, In Press*.
[39] Y.-S. Park, H. J. Bang, S.-M. Oh, Y.-K. Sun, S.-M. Lee, *Journal of Power Sources* **2009**, *In Press*.
[40] A. G. Ritchie, *Journal of Power Sources* **2004**, *136*, 285.
[41] A. G. Ritchie, *Journal of Power Sources* **2001**, *96*, 1.
[42] B. Scrosati, *Electrochem. Acta* **2000**, *45*, 2461.
[43] D. Abraham, *JOM* **2002**.
[44] Z. Stoeva, I. Martin-Litas, E. Staunton, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4619.
[45] Q. Xiao, X. Wang, W. Li, Z. Li, T. Zhang, H. Zhang, *Journal of Membrane Science* **2009**, *334*, 117.
[46] B. Scrosati, *Applications of electroactive Polymers*, London, **1993**.

[47] B. Scrosati, C. A. Vincent, *Mater. Res. Soc. Bull* **2000**, *25*, 28.
[48] E. Staunton, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *Faraday Discuss.* **2007**, *134*, 143.
[49] J.-M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P. C. Warren, *Solid State Ionics* **1996**, *86-88*, 49.
[50] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. v. Schalkwijk, *Nature Materials* **2005**, *4*, 366
[51] P. G. Bruce, *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 752.
[52] Y. Harada, N. Takami, H. Inagaki, T. Morita*, Vol. US 2008078594*, **2008**.
[53] J. Arai, T. Yamaki, S. Yamauchi, T. Yuasa, T. Maeshima, T. Sakai, M. Koseki, T. Horiba, *Journal of Power Sources* **2005**, *146*, 788.
[54] S. F. J. Flipsen, *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 927.
[55] A. N. Jansen, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, P. A. Nelson, K. Amine, D.W.Dees, D.R.Vissers, M. M. Thackeray, *Journal of Power Sources* **1999**, *81-82*, 902.
[56] P. Kubiak, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier 2 (Montpellier), **2003**.
[57] P. Kril, D. Fattakhova, L. Kavan, S. Burnside, M. Grätzel, *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 101.
[58] M. Wagemaker, A. A. v. Well, G. J. Kearley, F. M. Mulder, *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 191.
[59] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *Journal of American Chemical Society* **1997**, *118*, 796.
[60] T. Ohzuku, T. Kodama, *Journal of Power Sources* **1985**, *14*, 153.
[61] L. Kavan, J. Rathousky, M. Grätzel, V. Shklover, A. Zukal, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 12012.
[62] B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobson, S. Atlung, *Solid State Ionics* **1988**, *28-30*, 1176.
[63] L. D. Noailles, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *Journal of Power Sources* **1999**, *81-82*, 259.
[64] F. Garcia-Alvarado, M. A. d. Dompablo, E. Moran, M. Gutierrez, A. Kuhn, A. Varez, *Journal of Power Sources* **1999**, *81-82*, 85.
[65] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, *Journal of Solid State Chem.* **1980**, *81*, 78.
[66] A. Kuhn, R. Amandi, F. Garcia-Alvarado, *Journal of Power Sources* **2001**, *92*, 221.
[67] R. Gover, J. Tolchard, H. Tukamoto, T. Murai, J. Irvine, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 4348.
[68] G. Nuslp, K. Yoshizawa, T. Yamabe, *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7*, 2529.
[69] B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen, S. Skaarup, *Solid State Ionics* **1992**, *53*, 364.
[70] S. Patoux, C. Bourbon, F. L. Cras*, Vol. US 2007292760*, **2007**.
[71] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1431.
[72] S. Panero, P. Reale, F. Ronci, V. R. Albertini, B. Scrosati, *Solid State Ionics* **2000**, *6*, 461.
[73] K. Colbow, J. Dahn, R. Haering, *Journal of Power Sources* **1989**, *26*, 397.
[74] P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, P. E. Lippens, J. C. Jumas, *Journal of Power Sources* **2003**, *119-121*, 626.
[75] P. P. Prosini, M. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, P. Vilano, *Solid State Ionics* **2001**, *144*, 161.
[76] X. Hu, Y. J. Huai, Z. J. Lin, J. S. Suo, Z.H.Deng, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A1026.
[77] A. Vallee, P. Leblanc, M. Beauparlant*, Vol. WO 2006108302*, **2006**.
[78] M. Van Thournout, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier 2 (Montpellier), **2006**.
[79] A. M. Brystrom, *Acta Chem.* **1949**, *3*, 163.
[80] J. Yan-Dao, Z. Yun-Zhi, S. Qi-Mao, Y. Xiu-Li, *Journal of Crystal Growth* **1987**, *80*, 403.
[81] J. C. Mikkelsen, *Journal of Crystal Growth* **1979**, *47*, 659.
[82] V. I. Kolotyrin, J. A. Kessler, V. A. Shchelkonutov, I. V. Gordeyev, Y. G. Metlin, D. Tretyakov, *Thermochimica Acta* **1981**, *43*, 27.
[83] S. Kikkawa, F. Yasuda, M. Koizumi, *Mater. Res. Bull.* **1985**, *20*, 1221.
[84] J. B. Boyce, J. C. M. Jr., *Solid State Communications* **1979**, *31*, 741.
[85] A. L. Bail, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 75.
[86] P. Bordet, C. B. Chaillout, I. E. Grey, J. L. Hodeau, O. Isnard, *Journal of Solid State Chem.* **2000**, *152*, 546.

[87] L. Aldon, M. Van Thournout, P. Strobel, O. Isnard, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1185.
[88] B. Morosin, J. C. M. Jr., *Acta Crystallogr B* **1986**, *35*, 798.
[89] W. K. Collins, W. D. Riley, B. W. Jong, in *Bureau des Mines*, **1993**.
[90] I. Abrahams, P. Bruce, W. David, A. West, *Solid State Chem.* **1989**, *78*, 170.
[91] S. Garnier, C. Bohnke, O. Bohnke, J. Fourquet, *Solid State Ionics* **1996**, *83*, 323.
[92] R. K. B. Gover, J. T. S. Irvine, A. A. Finch, *Journal of Solid State Chem.* **1997**, *132*, 382.
[93] L. H. Yang, C. Dong, J. Gua, *Journal of Power Sources* **2008**, *175*, 575.
[94] S. Ma, H. Noguchi, *Journal of Power Sources* **2006**, *161*, 1297.
[95] S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, *Electrochemical Society* **2003**, *20*, 187.
[96] M. A. Dompablo, J. Garcia, A. Varez, F. Garcia-Alvarado, *Journal of Materials Science* **2002**, *37*, 3981.
[97] M. E. Villafuerte-Castrejon, A. Aragon-Pina, R. Valenzuela, A. R. West, *Journal of Solid State Chem.* **1987**, *71*, 103.
[98] C. J. Chen, M. Greenblatt, *Mater. Res. Bull.* **1985**, *20*, 1347.
[99] M. A. Dompablo, E. Moran, A. Varez, F. Garcia-Alvarado, *Mater. Res. Bull.* **1997**, *32*, 993.
[100] M. A. Dompablo, A.Varez, F. Garcia-Alvarado, *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 132.
[101] J. Grins, A. West, *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 265.
[102] W. Cho, T. Kashiwagi, W. Ra, M. Nakayama, M. Wakihara, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, *Electrochem. Acta* **2009**, *54*, 1842.
[103] M. Van Thournout, A. Picard, M. Womes, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, *67*, 1355.
[104] S. Ma, H. Noguchi, *Electrochemistry Communications* **2001**, *69*, 526.
[105] M. Van Thournout, L. Aldon, M. Womes, B. Ducourant, J. Olivier-Fourcade, C. Tessier, S. Levasseur, *Journal of Power Sources* **2007**, *174*, 1270.
[106] J. Shu, *Electrochem. Acta* **2008**, In Press.
[107] C. Jiang, E. Hosono, H. Zhou, *nanotoday* **2006**, *1*, 28.
[108] K. H. Reiman, K. M. Brace, T. J. Gordon-Smith, I. Nandhakumar, G. S. Attard, J. R. Owen, *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 517.
[109] E. Baudrin, S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivet, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 337.
[110] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14925.
[111] Y. G. Guo, Y.S.Hu, W. Sigle, J. Maier, *Advanced Materials* **2007**, *17*, 2087.
[112] L. J. Fu, T. Zhang, Q. Cao, H. P. Zhang, Y. P. Wu, *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 2140.
[113] M. S. Wu, M.-J. Wang, J.-J. Jow, W.-D. Yang, C.-Y. Hsieh, H.-M. Tsai, *Journal of Power Sources* **2008**, *185*, 1420.
[114] V. Subramanian, A. Karki, K. I. Gnanasekar, F. P. Eddy, B. Rambabu, *Journal of Power Sources* **2006**, *159*, 186.
[115] H. Huang, W. K. Zhang, X. P. Gan, C. Wang, L. Zhang, *Materials Letters* **2007**, *61*, 296.
[116] J. Xu, Y. Wang, Z. Li, W. F. Zhang, *Journal of Power Sources* **2008**, *175*, 903.
[117] D. Fang, K. Huang, S. Liu, Z. Li, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *464*, L5.
[118] J. Yan, H. Song, S. Yang, J. Yan, X. Chen, *Electrochem. Acta* **2008**, *53*, 6351.
[119] B. L. He, B. Dong, H. L. Li, *Electrochemsitry Communications* **2007**, *9*, 425.
[120] P. G. Bruce, *Soli State Ionics* **2005**, *7*, 1456.
[121] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce, *Journal of Power Sources* **2005**, *146*, 501.
[122] Y. Wang, M. Wu, W. F. Zhang, *Electrochem. Acta* **2008**, *53*, 7863.
[123] J. Akimoto, Y. Gotoh, M. Sohma, K. Kawaguchi, Y. Oosawa, H. Takei, *Journal of Solid State Chem.* **1994**, *110*, 150.

[124] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N.Nonose, T.Kumagai, K. Aoki, H. Takei, *Journal of Solid State Chem.* **1994**, *113*, 27.
[125] Y. Takahashi, N. Kijima, J. Akimoto, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 748.
[126] R. K. B. Gover, J. T. S. Irvine, A. A. Finch, *Journal of Solid State Chem.* **1997**, *132*, 382.
[127] A. Kuhn, C. Baehtz, F. Garcia-Alvarado, *Journal of Power Sources* **2007**, *174*, 421.
[128] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, *Journal of Solid State Chem.* **1997**, *129*, 7.
[129] C. Villevieille, C. M. Ionica-Bousquet, M. Van Thournout, L. Monconduit, C. Tessier, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, dépôt de brevet, **2007**.
[130] L. Monconduit, C. Villevieille, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, C. Tessier, M. Van Thournout, dépôt de brevet, **2009**.
[131] S. Levasseur, C. Tessier, M. Van Thournout, L. Monconduit, C. Ionica-Bousquet, C. Villevieille, J. Olivier-Fourcade, dépôt de brevet, **2007**.
[132] N. Colthup, *Introduction of infrared and Raman spectroscopy*, **1964**.
[133] R. Nyquist, *Interpreting Infrared, Raman and nuclear magnetic resonance spectra, Vol. vol.1 et 2*, **2001**.
[134] J. Workman, *Handbook of organic compounds: NIR, IR, Raman, Vol. vol 1-3*, **2001**.
[135] P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rokita, M. Rekas, *Journal of Molecular Structure* **2001**, *596*, 151.
[136] M.-H. Baron, M. Bridoux, J. Corset, M. Delhaye, *Spectroscopie Raman, Vol. P2865_4_1986*, **1986**.
[137] A. C. Ferrari, *Solid State Communications* **2007**, *143*, 47.
[138] P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rokita, M. Rekas, *Journal of Molecular Structure* **2001**, *596*, 151.
[139] P. H. Tan, J. Zhang, X. C. Wang, G. Y. Zhang, E. G. Wang, *Carbon* **2007**, *45*, 1116.
[140] L. Zhang, R. V. Koka, *Materials Chemistry and Physics* **1998**, *57*, 23.
[141] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Actived Carbon*, **2006**.
[142] *Activated carbon (livre)*.
[143] E. V. Proskuryakova, N. V. Porotnikov, N. G. Chaban, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1984**, *29* 1356.
[144] P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, P.-E. Lippens, J.-C. Jumas, *Journal of Power Sources* **2003**, *119-121*, 626.
[145] A. Aboulaich, Thèse de Doctorat, Université Montpellier 2 **2008**.
[146] M. Mouyane, Thèse de Doctorat, Université Montpellier 2 **2008**.
[147] M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochem. Acta* **1999**, *45*, 31.
[148] J. Yang, M.Winter, J. O. Besenhard, *Solid State Ionics* **1996**, *90*, 281.
[149] J. Yang, M. Wachtler, M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochem. Solid-State Letts.* **1999**, *2*, 161.
[150] J. Yang, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 457.
[151] D. Larcher, L. Y. Beaulieu, O. Mao, A. E. George, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1703.
[152] M. A. Reddy, U. V. Varadaraju, *Journal of Power Sources* **2006**, *159*, 336.
[153] F. J. Fernandez-Madrigal, P. Lavela, C. Perez-Vicente, J. L. Tirado, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *501*, 205.
[154] R. Alcantara, F. J. Fernandez-Madrigal, P. Lavela, J.L. Tirado, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2517.
[155] A. Courtney, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2045.
[156] C. M. Ionica, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier **2005**.
[157] L. Fransson, J. T. Vaughey, K. Edström, M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A86.
[158] C. M. Ionica, P.-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *Journal of Power Sources* **2005**, *146*, 478.
[159] J. Xie, X. B. Zhao, G. S. Cao, M. J. Zhao, Y. D. Zhong, L. Z. Deng, *Materials Letters* **2003**, *57*, 4673.
[160] J. Xie, X. B. Zhao, G. S. Cao, Y. D. Zhong, M. J. Zhao, J. P. Tu, *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 1903.

[161] J. Xie, X. B. Zhao, Y. D. Zhong, M. J. Zhao, J. P. Tu, *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 1903.
[162] J. Xie, X. B. Zhao, G. S. Cao, M. J. Zhao, S. F. Su, *Journal of Power Sources* **2005**, *140*, 350.
[163] J. Xie, X. Zhao, G. Cao, Y. Zhong, M. Zhao, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *542*, 1.
[164] J. Xie, X. B. Zhao, G.S.Cao, S. F. Su, *Journal of Electrochemical Society* **2005**, *152*, A601.
[165] J. Xie, X. Zhao, G. Cao, Y. Zhong, M. Zhao, *Journal of Materials Science Letters* **2003**, *22*, 221.
[166] J. Xie, X. Zhao, G. Cao, Y. Zhong, M. Zhao, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *542*, 1.
[167] L. Aldon, A. Garcia, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, F. J. Fernández-Madrigal, P. Lavela, C. P. Vicente, J. L. Tirado, *Journal of Power Sources* **2003**, *119-121*, 585.
[168] J.-M. Tarascon, M. Morcrette, L. Dupont, Y. Chabre, C. Payen, D. Larcher, V. Pralong, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150(6)*, A732.
[169] J. Xie, X.B.Zhao, H. M. Yu, H. Qi, G.S.Cao, J. P. Tu, *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, *441*, 231.
[170] J. Xie, X. B. Zhao, G. S. Cao, M. J. Zhao, S. F. Su, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, *393*, 283.
[171] C. Li, J.Huc, Q. Peng, X. Wang, *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *110*, 106.
[172] L. M. L. Fransson, J. T. Vaughey, R. Benedek, K. Edström, J. O. Thomas, M. M. Thackeray, *Electrochemistry communications* **2001**, *3*, 317.
[173] M. Morcrette, D. Larcher, J. M. Tarascon, K. Edström, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 5339.
[174] X. B. Zhao, G. S. Cao, *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 891.
[175] H. Li, X. Huang, L. Chen, *Solid State Ionics* **1999**, *123*, 189.
[176] D. Fauteux, R. Koksbang, *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 1.
[177] G. Schuster, H.Schroeder, *Private Communication* **1972**, *27*, 81.
[178] H. Momose, H. Honbo, S. Tackeuchi, K. Nshimura, T. Horiba, Y. Muranaka, Y. Kozono, H. Miyadera, *Journal of Power Sources* **1997**, *68*, 208.
[179] A. Trifonova, M. Wachtler, M. R. Wagner, H. Schroettner, C. Mitterbauer, F. Hofer, K.-C. Möller, M. Winter, J. O. Besenhard, *Solid State Ionics* **2004**, *168*, 51.
[180] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, T. Ichikawa, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 175.
[181] H. Zhao, D. H. L. Ng, Z. Lu, N. Ma, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, *395*, 192.
[182] X. B. Zhao, G. S. Cao, C. P. Lv, L. J. Zhang, S. H. Hu, T. J. Zhu, B. C. Zhou, *Journal of Alloys and Compounds* **2001**, *315*, 265.
[183] F. J. Fernandez-Madrigal, P. Lavela, C. P. Vincente, J. L. Tirado, J.-C. Jumas, J.Olivier-Fourcade, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2962.
[184] H. Li, G. Zhu, X. Huang, L. Chen, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 693.
[185] H. I. Rom, M. Wachtler, I. Papst, M. Schmied, J. O. Besenhard, F. Hofer, M. Winter, *Solid State Ionics* **2001**, *143*, 329.
[186] H. Mukaibo, T. Osaka, P. Reale, S. Panero, B. Scrosati, M. Wachtler, *J. Power Sources* **2004**, *132*, 225.
[187] K. C. Hewitt, L. Y. Beaulieu, J. R. Dahn, *Journal of Electrochemical Society* **2001**, *148*, A402.
[188] L. Monconduit, J.-C. Jumas, R. Alcantara, J. L. Tirado, C. P. Vicente, *Journal of Power Sources* **2002**, *107*, 74.
[189] L. J. Zhang, X. B. Zhao, X. B. Jiang, C. P. Lv, G. S. Cao, *Journal of Power Sources* **2001**, *94*, 92.
[190] A. l. Caballero, J. Morales, L. Sanchez, *Journal of Power Sources* **2008**, *175*, 553.
[191] C.-C. Chang, *Journal of Power Sources* **2008**, *175*, 874.
[192] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, *Angewandte Chemie* **2008**, *47*, 2930.
[193] C. Li, J. Hu, Q. Peng, X. Wang, *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *110*, 106.
[194] J. Ren, X. He, W. Pu, C. Jiang, C. Wan, *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 1538.
[195] M.-Z. Xue, Z.-W. Fu, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *458*, 351.
[196] H. Bryngelsson, J. Eskhult, L. Nyholm, K. Edström, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 7226.
[197] J. M. Mosby, A. L. Priero, *Journal of American Chemical Society* **2008**, *130*, 10656.
[198] K. Lossew, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1906**, *49*, 58.

[199] N. Shibata, *Nippon Kinzoku Gakkai* **1939**, *3*, 237.
[200] N. Shibata, *Nippon Kinzoku Gakkai* **1941**, *5*, 41.
[201] S. Heinrich, H. U. Rexer, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* **1978**, *60*, 65.
[202] P. Feschotte, D. Lorin, *J. Less-Common Met.* **1989**, *155*, 255.
[203] K. Adachi, *J. Phys. Soc. Japan* **1961**, *16*, 2187.
[204] U. Fürst, F. Halla, *Z. Physik. Chem.* **1938**, *B40*, 285.
[205] W. F. d. Fong, *Physica* **1925**, *5*, 241.
[206] A. Kjekshus, T. Rakke, *Acta Chem. Scand. A* **1977**, *31*, 517.
[207] G. H. Cha, S. Y. Lee, P. Nash, *Phase diagrams of binary Nickel alloys* **1991**.
[208] H. Takizawa, K. Uheda, T. Endo, *Intermetallics* **2000**, *8*, 1399.
[209] Cabri, *Can. Mineral.* **1970**, *10*, 232.
[210] H. Holseth, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 3284.
[211] H. Holseth, A. Kjekshus, A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 3309.
[212] M. J. Brueger, *Am. Mineralogist* **1931**, *16*, 361.
[213] A. Kjekshus, T. Rakke, A. F. Andresen, *Acta Chemica Scandinavica A* **1974**, *28*, 996.
[214] N. S. Kurnakov, N. S. Konstantinov, *Z. Anorg. Chem* **1908**, *58*, 1.
[215] H. Schmid, *Cobalt* **1960**, *7*, 26.
[216] I. Oftedal, *Z. Physik. Chem.* **1929**, *B4*, 67.
[217] D. Boa, S. Hassam, J. Rogez, K. P. Kotchi, *J. Alloys and Compounds* **2004**, *365*, 228.
[218] A. K. L. Fan, G. H. Rosenthal, H. L. Mckinzie, A. Wold, *Journal of Solid State Chem.* **1972**, *5*, 136.
[219] J. Maier, E. Wachtel, *Z. Metallkde* **1972**, *63*, 411.
[220] F. Hulliger, E. Mooser, *Journal of Phys. Chem. Solids* **1965**, *26*, 429.
[221] H. Holseth, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 3043.
[222] G. Brodstigen, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 1925.
[223] G. Brostigen, A. Kjekshus, C. Romming, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 2791.
[224] J. Sangster, A. D. Pelton, *Journal of Phase Equilibria* **1993**, *14*, 4.
[225] W. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 357.
[226] R. Gerardin, J. Aubry, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1974**, *278*, 1097.
[227] G. Brauer, E. Zintl, *Z. Phys. Chem. B* **1937**, *37*, 323.
[228] E. Bjerkelund, A. Kjekshus, *Acta Chemica Scandinavica* **1970**, *24*, 3317.
[229] K. W. Richter, H. Ipser, *Journal of Phase Equilibria* **1997**, *18*, 235.
[230] V. Raghavan, *Journal of Phase Equilibria* **2004**, *25*, 89.
[231] F. Gillot, J.-M. Tarascon, L. Monconduit, *Vol. FR1100 20060516*, **2006**.
[232] S. Boyanov, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II **2008**.
[233] C. Villevieille, F. Robert, P.-L. Taberna, L. Bazin, P. Simon, L. Monconduit, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 5956.
[234] S. Boyanov, K. Annou, C.Villevieille, M. Pelosi, L. Monconduit, D. Zitoun, *Ionics* **2008**, *14*, 183.
[235] L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.-M. tarascon, *Nature Materials* **2006**, *5*, 567.
[236] A. Kjekshus, e. al, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1979**, *33*, 469.
[237] J. D. Donalson, A. Kjekshus, D. G. Nicholson, M. J. Tricker, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3215.
[238] J. D. Donaldson, A. Kjekshus, D. G. Nicholson, M. J. Tricker, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3215.
[239] A. A. Temperley, H. W. Lefevre, *Journal of Phys. Chem. Solids* **1966**, *27*, 85.
[240] J. Steger, E. Kostiner, *J. Solid State Chem.* **1972**, *5*, 131.
[241] Y. K. Sharma, *Hyperfine Interactions* **1986**, *28*, 1013.
[242] T. A. Tumolillo, *Phys. Stat. Sol. (a)* **1973**, *17*, 315.
[243] O. P. Singh, V. P. Gupta, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1986**, *133*, 249.
[244] D. L. Gallup, W. M. Reiff, *Geothermics* **1991**, *20*, 207.
[245] A. M. V. d. Kraan, K. H. J. Buschow, *Physica* **1986**, *138B*, 55.
[246] R. Hu, R. P. Hermann, F. Grandjean, Y. Lee, J. B. Warren, V. F. Mitrovic, C. Petrovic, *Physical Review B* **2007**, *76*, 224422.

[247] A. Kjekshus, T. Rakke, *Acta Chem. Scand. A* **1974**, *28*, 1001.
[248] H. Kim, B. Park, H. J. Sohn, T. Kang, *Journal of Power Sources* **2000**, *90*, 59.
[249] S. Boyanov, J. Bernardi, F. Gillot, L. Dupont, M. Womes, J. M. Tarascon, M. L. Doublet, L. Monconduit, *Chemistry of Materials* **2006** *18*, 3531.
[250] J. Wang, I. D. Raistrich, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 457.
[251] L. Aldon, A. Garcia, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, F. J. Fernandez-Madrigal, P. Lavela, C. P. Vicente, J.-L. Tirado, *J. Power Sources* **2003**, *119*, 585.
[252] P. E. Lippens, *Solid State Commun.* **2000**, *113*, 399.
[253] C. Villevieille, C.-M. Ionica-Bousquet, B. Ducourant, J.-C. Jumas, L. Monconduit, *Journal of Power Sources* **2007**, *172*, 388.
[254] C. Villevieille, C. M. Ionica-Bousquet, J.-C. Jumas, L. Monconduit, *Hyperfine Interactions* **2008**, *187*, 1157.
[255] K. Ohzuku, H. Tumura, K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*.
[256] A. D. Robertson, S. H. Lu, W. F. Averill, W. F. Howard, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*.
[257] T. Ohzuku, N. Matoba, K. Sawai, *J. of Power Sources* **2001**, *97-98*, 73.
[258] H. Inoue, R. Tsuzuki, S. Nohara, C. Iwakura, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2006**.
[259] K. Sawai, H. Tomura, T. Ohzuku, **1998**, *66*, 301.
[260] Y. Reynier, thèse de Doctorat *Université de Toulouse*, 2003
[261] M. Alias, Thèse de doctorat, *Université de Nantes* **2008**.
[262] S. Boyanov, J. Bernardi, E. Bekaert, M. Ménétrier, M.-L. Doublet, L. Monconduit, *Chem. Mater.* **2009**, *21(2)*, 298.
[263] S. Boyanov, J. Bernardi, E. Bekaert, M. Ménétrier, M.-L. Doublet, L. Monconduit, *Chem. Mater.* **2009**, *21(2)*, 298.
[264] S. Boyanov, J.-C. Jumas, D. Zitoun, M. Womes, L. Monconduit, *J. Chem. Phys.*, soumis.
[265] M.-L. Doublet, F. Lemoigno, F. Gillot, L. Monconduit, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4126.
[266] S. Boyanov, K. Annou, C. Villevieille, M. Pelosi, D. Zitoun, L. Monconduit, *Ionics* **2007**.
[267] C. Villevieille, F. Robert, P.-L. Taberna, L. Bazin, P. Simon, L. Monconduit, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 5956.
[268] J. ROGET, **1988**, 196 p.
[269] S. Yuyama, T. Kishi, Y. Hisamatsu., *J. of Materials for Energy Systems* **1984**, *5*, 212.
[270] M. Fregonese, H. Idrissi, H. Mazille, L. Renaud, Y. Cetre, *Corrosion Science* **2001**, *197*, 461.
[271] F. Ferrer, H. Idrissi, H. Mazille, P. Fleischmann, P. Labeeuw, *Wear* **1999**, *231*, 108.
[272] M. Boinet, S. Verdier, S. Maximovitch, F. Dalard, *Surface and Coatings Technology* **2005**, *199*, 141
[273] J. Bernard, M. Boinet, M. Chatenet, F. Dalard, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2005**, *8*, E53.
[274] S. Denis, Université de Picardie Jules Verne **1998**.
[275] A. H. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 608.
[276] Y. Chabre, *Chemical Physics of Intercalation II*, S.A. Solin ed., Plenum press, New York, **1993**.
[277] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, J. Crank ed., Oxford University Press, Oxford, **1975**.
[278] J. Philibert, *Atoms Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids*, Physique ed., Les Lulis, **1991**.
[279] J. Barraud, *Principes de radiocristallographie*, Masson ed., Paris, **1960**.
[280] J. J. Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Masson ed., Paris, **1995**.
[281] R. S. Drago, *Physical methods in chemistry*, Sanders ed., Philadelphia, **1977**.
[282] U. D. Altermatt, I. D. Brown, *Acta Cryst.* **1987**, *A43*, 125.
[283] J. P. Bailon, J. M. Dorlot, *Des matériaux*, P.I. Polytechnique ed., Montréal, **2002**.
[284] C. Janot, *L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique*, Masson ed., Paris, **1972**.
[285] R. L. Mössbauer, *Z. Phys. Chem. B* **1958**, *151*, 124.
[286] R. L. Mössbauer, *Naturwissenschaften* **1958**, *45*, 538.

[287] Internet.
[288] D. P. E. Dickson, *Mössbauer spectroscopy*, Dickson ed., Cambridge, **1986**.
[289] U. Gonser, *Topics in Current Phyxocs*, U. Gonser ed., Heildelberg, **1986**.
[290] R. A. Uher, *Nucl. Phys.* **1966**, *86*, 1.
[291] L. Néel, *Ann. Geophys.* **1949**, *60*, 661.
[292] D. Zitoun, Université Paul Sabatier (Toulouse), **2003**.
[293] M. Respaud, Université Paul Sabatier (Toulouse), **1997**.

ANNEXES

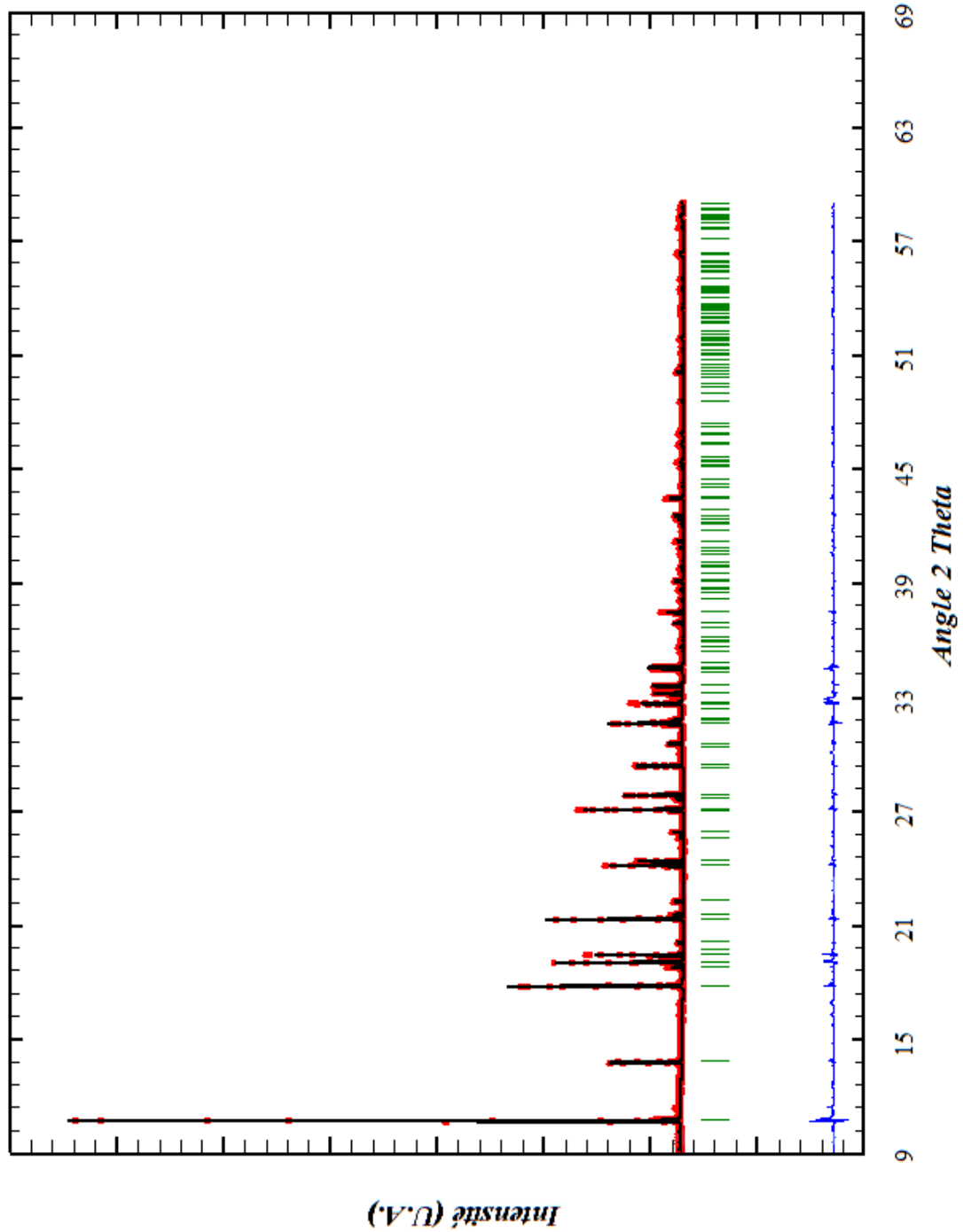


Figure 1 : Diagramme de diffraction des RX synchrotron (λ= 0.770009 Å) observé (carré rouge) et calculés (ligne noire) de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous Ar. La différence I_{obs}-I_{calc} est donnée en bas de chaque diffractogramme et les traits indiquent les positions des raies de diffraction pour chaque phase.

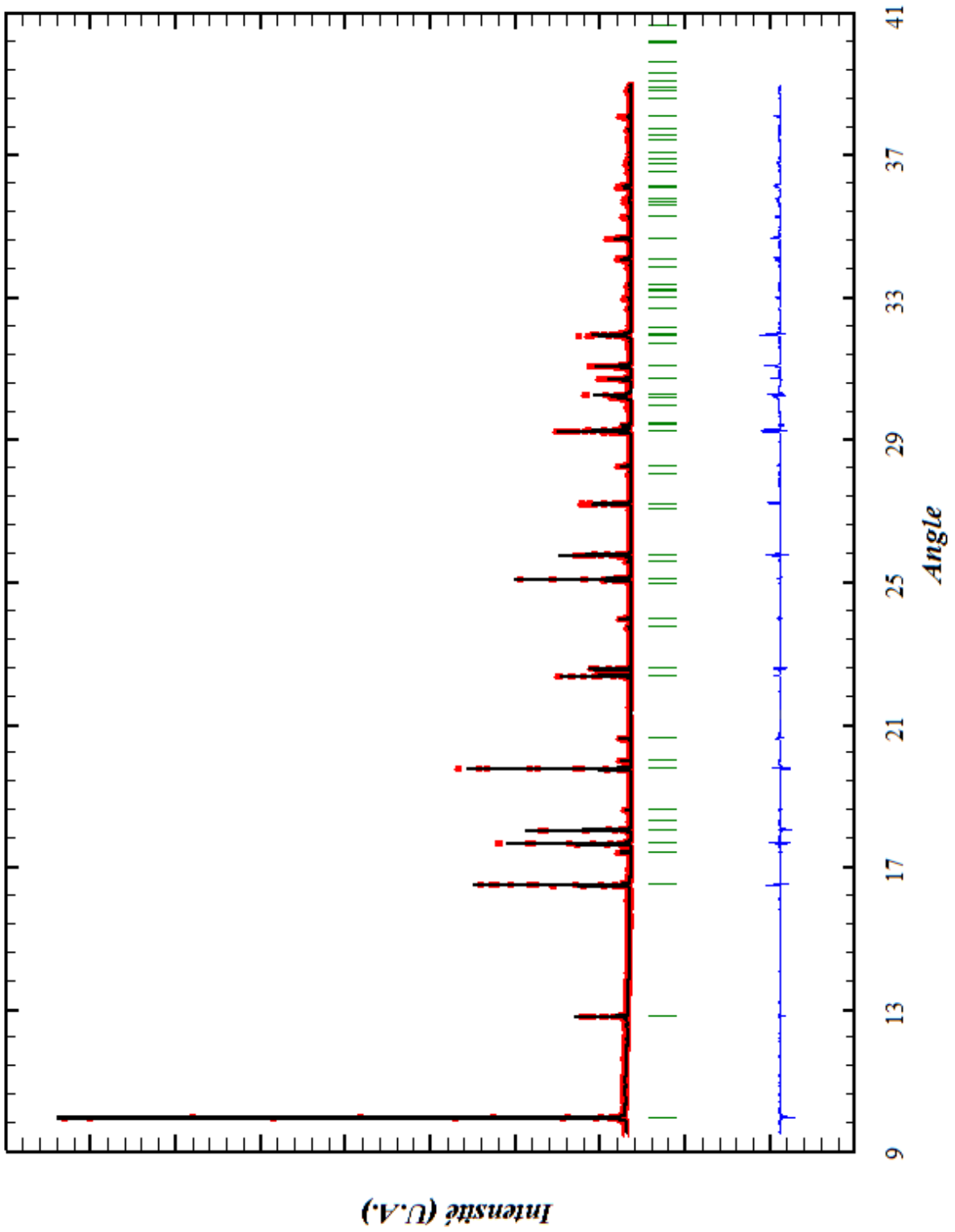


Figure 2 : Diagramme de diffraction des RX synchrotron (λ= 0.770009 Å) observé (carré rouge) et calculés (ligne noire) de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous Ar/H_2. La différence I_{obs}-I_{calc} est donnée en bas de chaque diffractogramme et les traits indiquent les positions des raies de diffraction pour chaque phase.

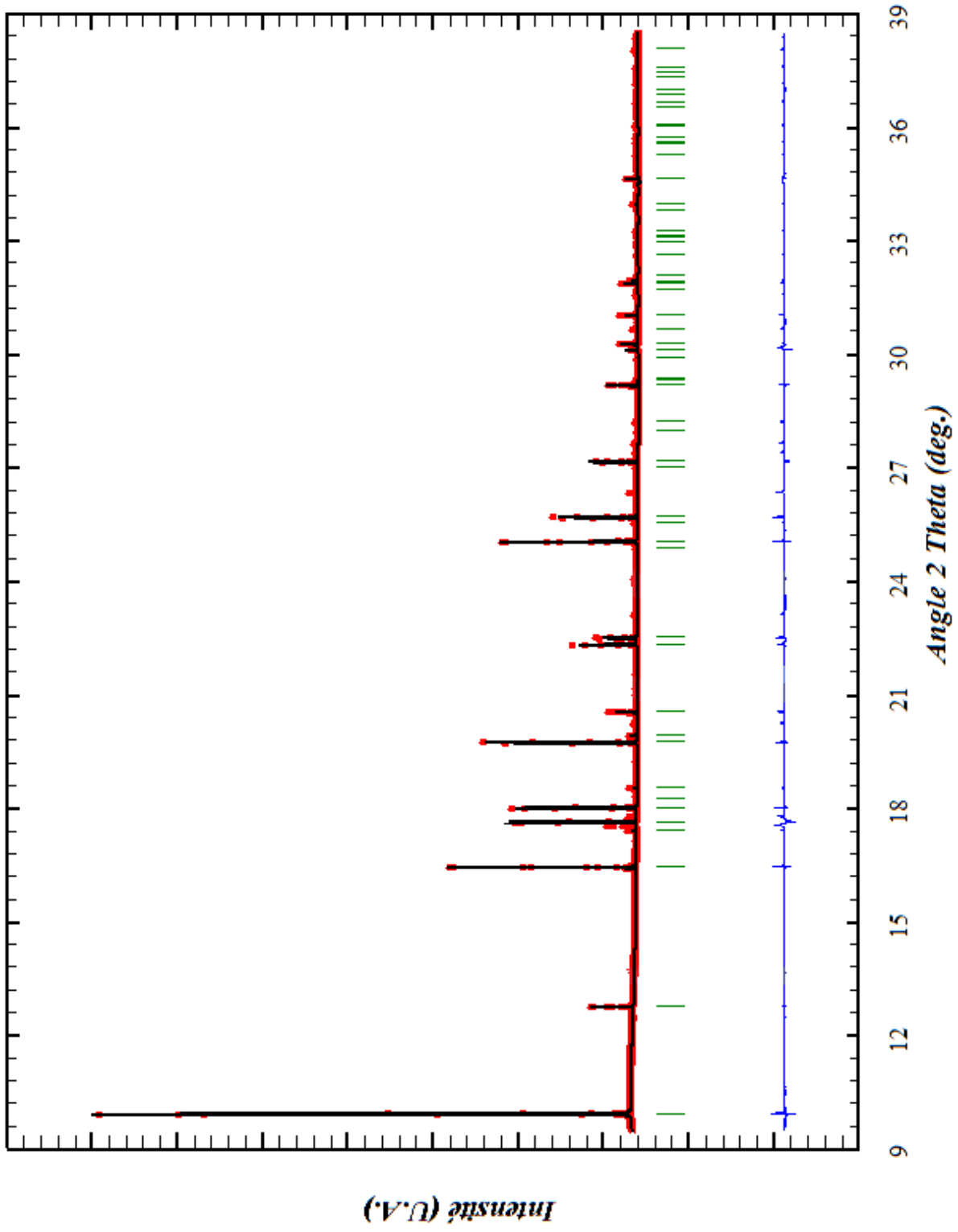


Figure 3 : Diagramme de diffraction des RX synchrotron (λ= 0.770009 Å) observé (carré rouge) et calculés (ligne noire) de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous N_2. La différence I_{obs}-I_{calc} est donnée en bas de chaque diffractogramme et les traits indiquent les positions des raies de diffraction pour chaque phase.

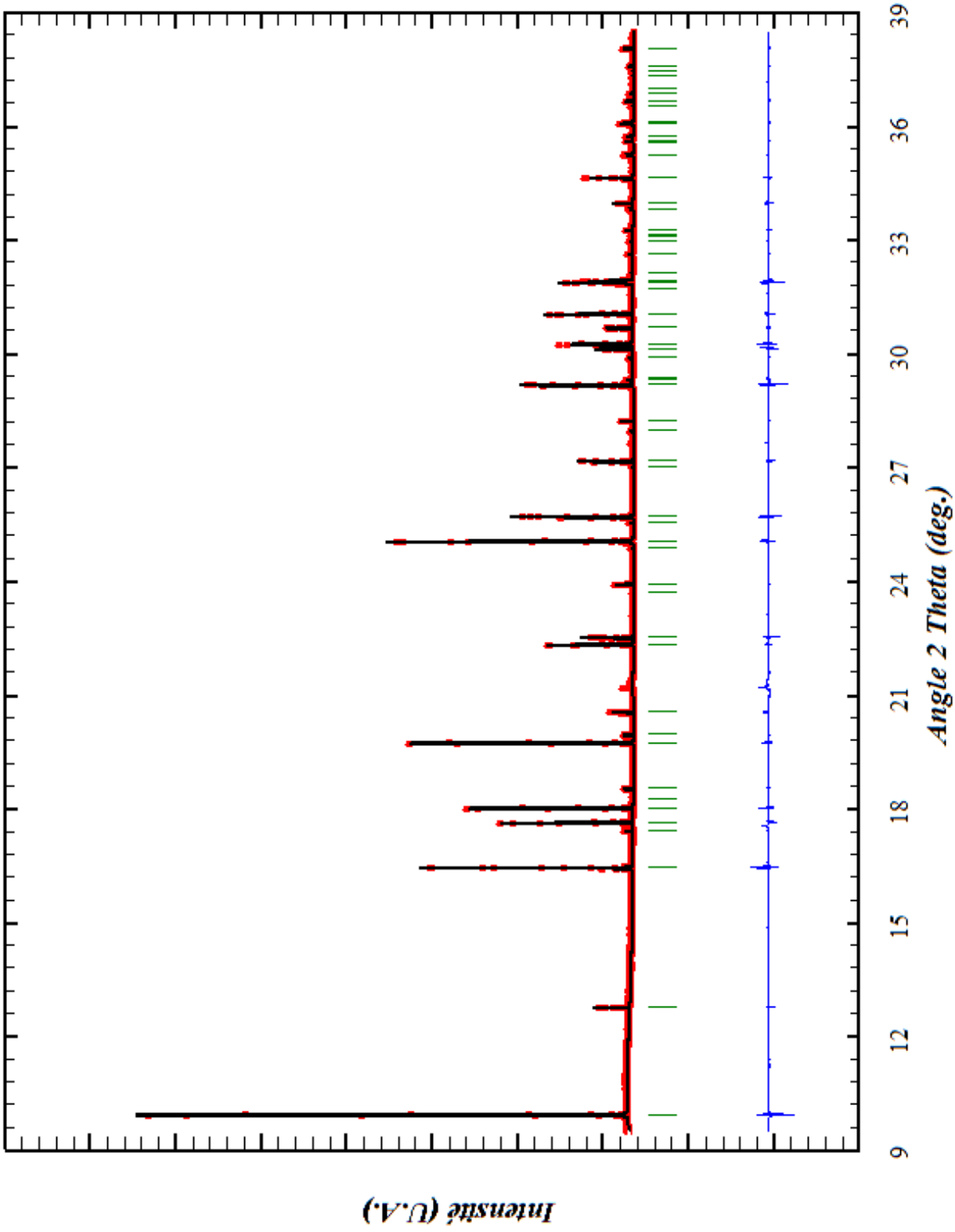


Figure 4 : Diagramme de diffraction des RX synchrotron (λ= 0.770009 Å) observé (carré rouge) et calculés (ligne noire) de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ synthétisée sous N_2/H_2. La différence I_{obs}-I_{calc} est donnée en bas de chaque diffractogramme et les traits indiquent les positions des raies de diffraction pour chaque phase.

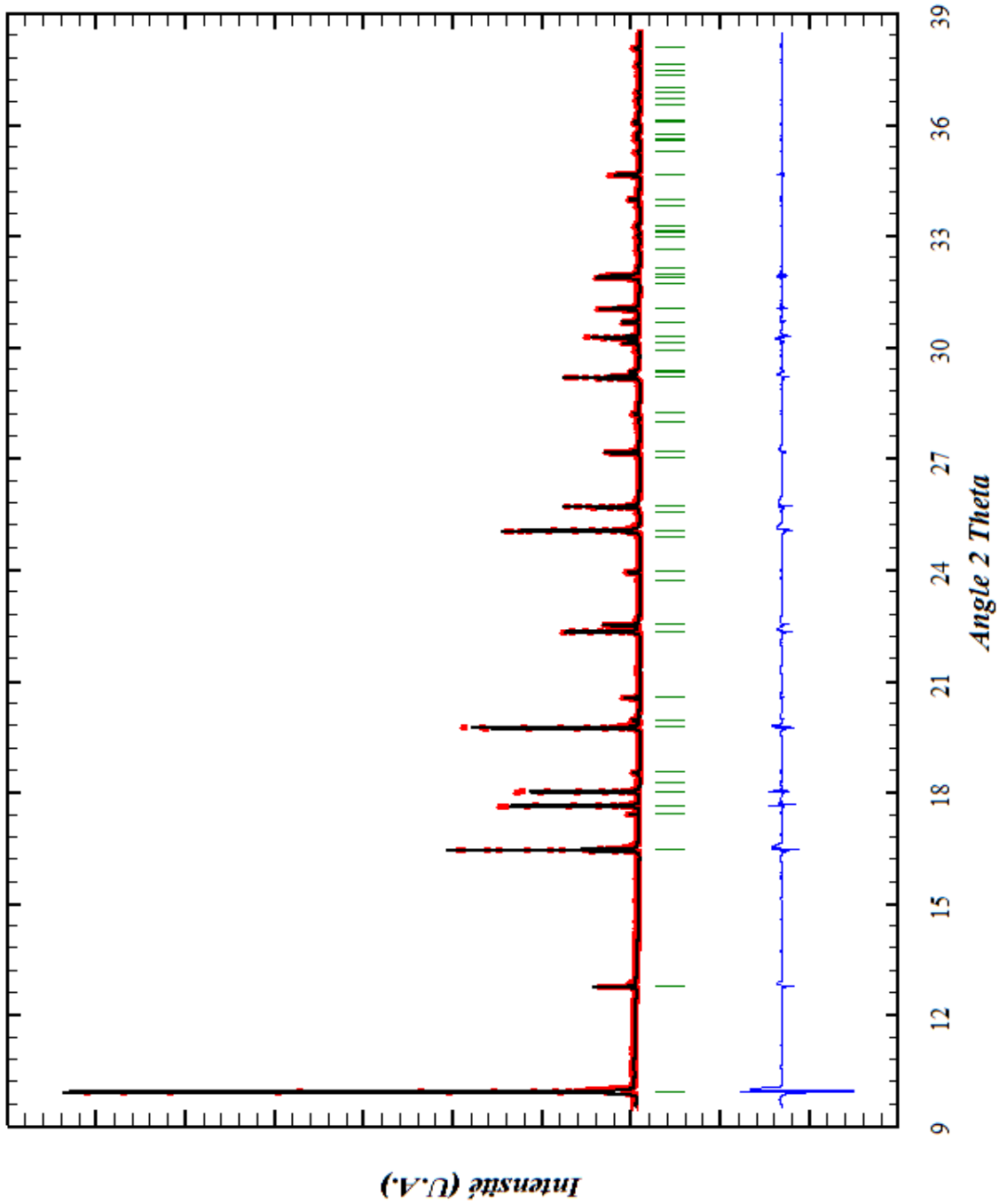


Figure 5 : Diagramme de diffraction des RX synchrotrons (λ= 0.770009 Å) observés (carré rouge) et calculés (ligne noire) de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ synthétisé sous Ar avec 10% d'agent hydrocarbonée (sucrose). La différence I_{obs}-I_{calc} est donnée en bas de chaque diffractogramme et les traits indiquent les positions des raies de diffraction pour chaque phase.

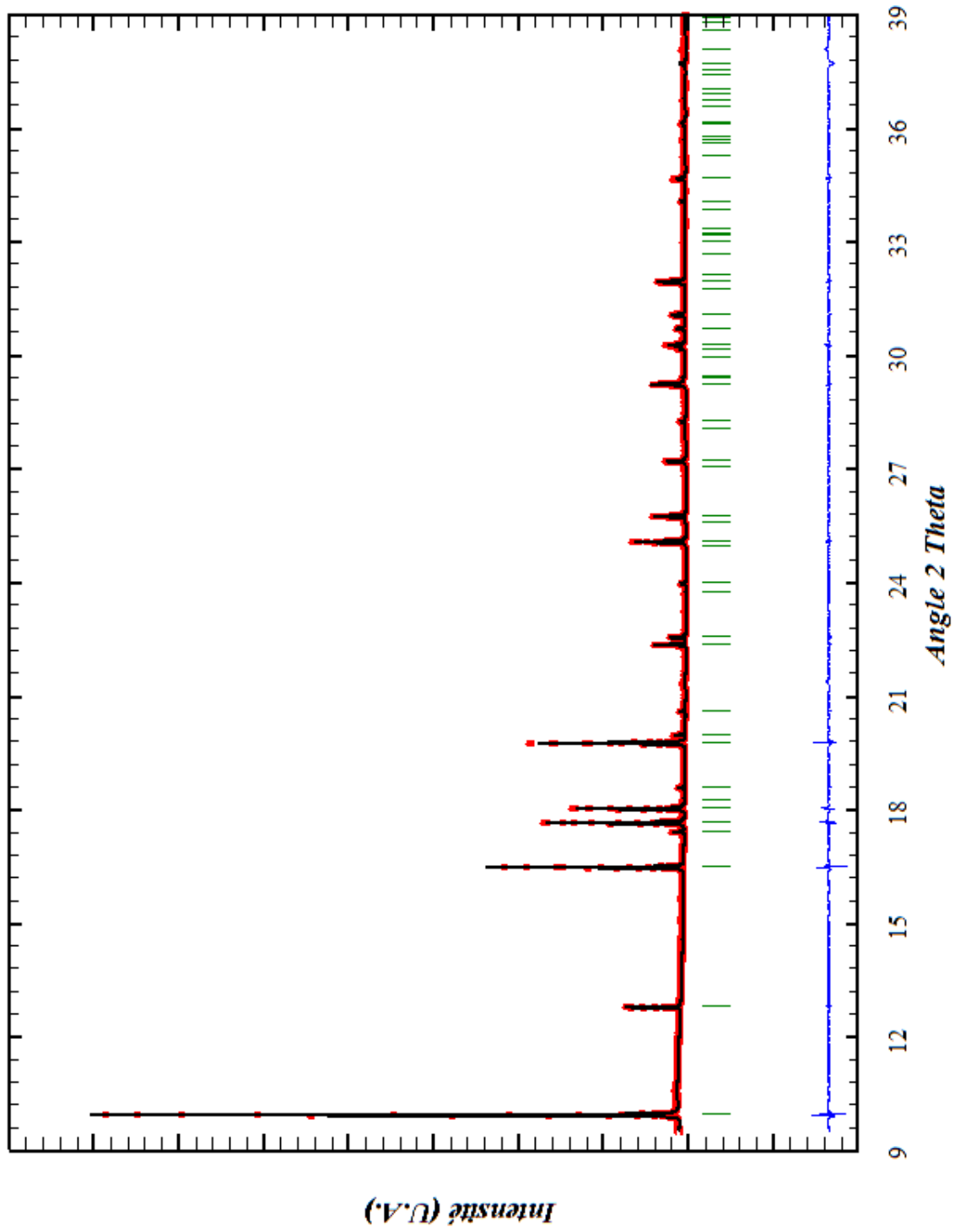


Figure 6 : Diagramme de diffraction des RX synchrotrons (λ= 0.770009 Å) observés (carré rouge) et calculés (ligne noire) de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ synthétisé sous Ar/H_2 avec 10% d'agent hydrocarbonée (sucrose). La différence I_{obs}-I_{calc} est donnée en bas de chaque diffractogramme et les traits indiquent les positions des raies de diffraction pour chaque phase.

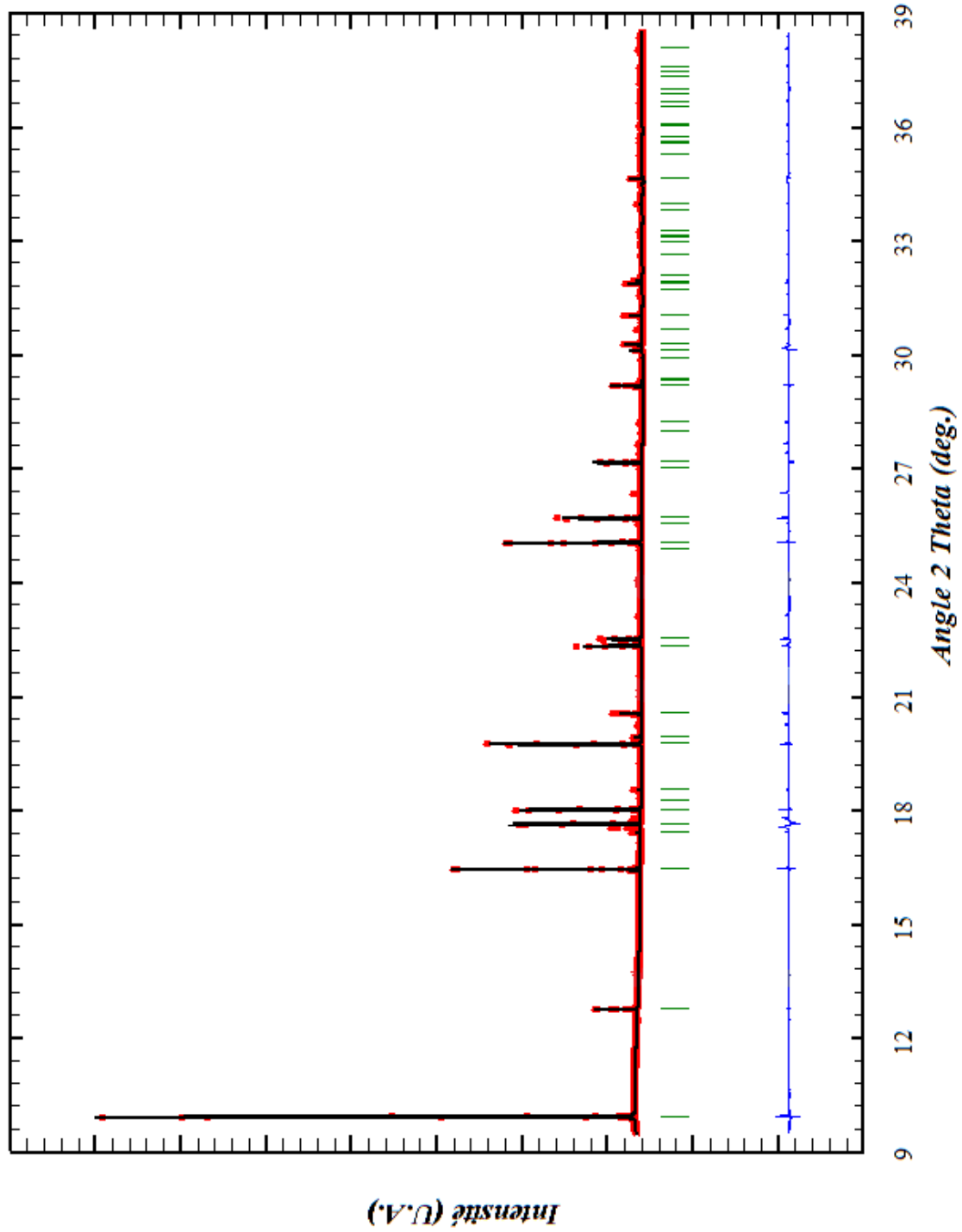


Figure 7 : Diagramme de diffraction des RX synchrotrons (λ= 0.770009 Å) observés (carré rouge) et calculés (ligne noire) de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ synthétisé sous N_2 avec 10% d'agent hydrocarbonée (sucrose). La différence I_{obs}-I_{calc} est donnée en bas de chaque diffractogramme et les traits indiquent les positions des raies de diffraction pour chaque phase.

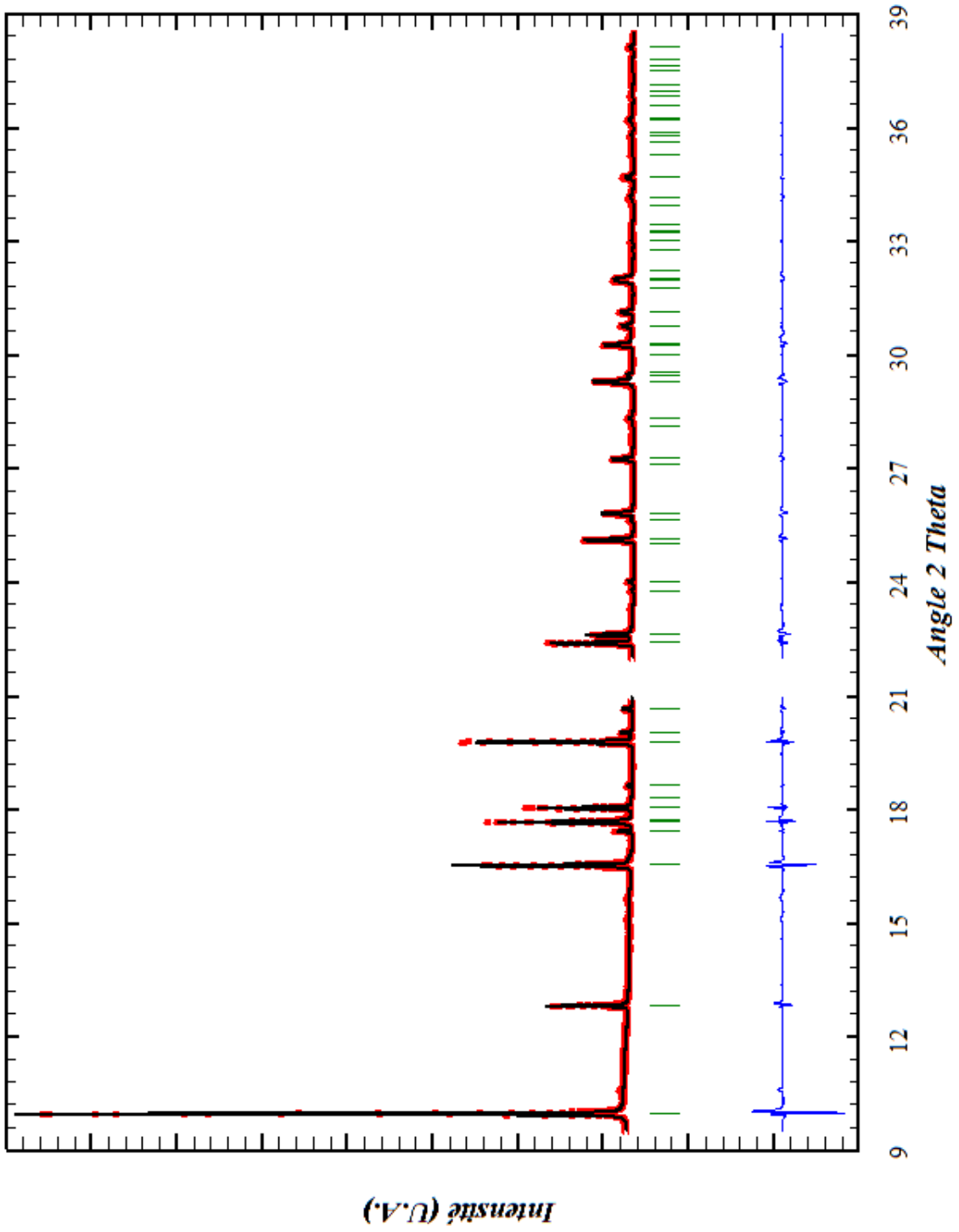


Figure 8 : Diagramme de diffraction des RX synchrotrons (λ= 0.770009 Å) observés (carré rouge) et calculés (ligne noire) de la ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ synthétisé sous N_2/H_2 avec 10% d'agent hydrocarbonée (sucrose). La différence I_{obs}-I_{calc} est donnée en bas de chaque diffractogramme et les traits indiquent les positions des raies de diffraction pour chaque phase.

I. Conceptions de nanostructures

Les nanopiliers de nickel ont été déposés directement par électrolyse à travers une membrane d'alumine (AAO Anodisc® 13 (0,02 µm, 13mm)) sur un support en nickel ou en cuivre. L'électrolyte utilisé est composé de : $NiSO_4.6H_2O$ (200g/l), H_3BO_3 (25g/l), $NiCl_2$ (5g/l). Le potentiel utilisé est de 1,5V et l'intensité du courant est comprise entre 10 et 30mA. Le temps d'électrolyse est de 30 à 90 min en fonction de la longueur des nanopiliers souhaitée (15-45 µm).

Après l'électrodéposition, la membrane en alumine est dissoute dans une solution 5M de NaOH et le support est lavé plusieurs fois à l'eau distillée à pH neutre et légèrement acidifié pour éliminer toutes traces d'hydroxyde, chlorure et sulfate en surface.

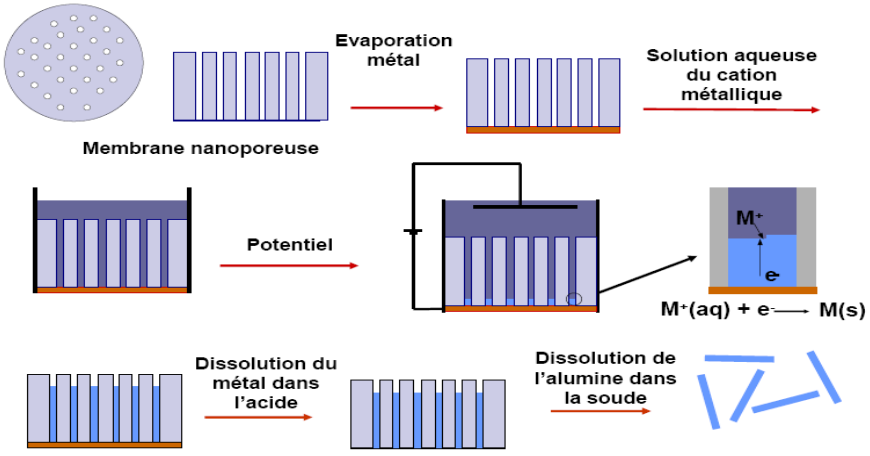


Figure 1 : Technique de fabrication des nanopiliers par électrodéposition

II. Les mesures acoustiques

L'AFNOR [268] définit l'Emission Acoustique (EA) comme un « phénomène de libération d'énergie élastique sous forme d'ondes élastiques transitoires, résultant de micro-déplacements locaux internes à un matériau». L'AFNOR en précise alors le principe de la façon suivante : l'EA détecte principalement les modifications internes évolutives sous l'effet de l'application d'une sollicitation. Il s'agit d'une méthode de contrôle non destructif (CND) et non intrusive. En général, la technique d'EA ne fournit pas d'information sur la taille du défaut se propageant, mais renseigne sur la localisation de ce défaut au sein de la structure. En complément de la localisation de défauts évolutifs, l'EA fournit des renseignements sur leurs cinétiques et sur leurs processus d'évolution.

D'un point de vue énergétique, une source d'EA est un lieu de dissipation d'énergie mécanique par brusque variation du champ de contrainte. Seule une partie de cette énergie est disponible pour la création d'ondes élastiques. En effet, le reste de l'énergie est dissipé soit thermiquement par déplacement de vibrations dans le réseau, soit converti en énergie de surface, soit enfin absorbé dans le réseau par accumulation de dislocations. Le mouvement de dislocations résultant de cette dissipation d'énergie émet également des ondes élastiques.

Les ondes issues de la source d'EA sont de différentes natures (volumiques, surfaciques, de Lamb, etc.) et de fréquences diverses. Elles subissent de nombreuses modifications au cours de leur propagation avant d'être détectées en surface du matériau. Cette détection passe en général par l'utilisation d'un capteur piézoélectrique, résonant ou large bande, qui permet de transformer l'onde élastique en un signal électrique, dont les caractéristiques sont liées à celles de la source.

L'EA est utilisée notamment pour l'étude des mécanismes d'endommagement des matériaux. En effet, de nombreux phénomènes physiques et mécanismes d'endommagement des matériaux sont à l'origine de l'EA [269]: déformation plastique, mouvement de dislocations, transformation de phases, amorçage et propagation de fissures (contraintes statiques, fatigue, etc.), etc.

Plusieurs laboratoires ou centres de recherche et développement, universitaires ou industriels, français ou européens, utilisent depuis quelques années, la technique d'EA pour étudier ou suivre des phénomènes de corrosion électrochimique (corrosion humide : corrosion localisée (fissurante sous contrainte, par piqûres [270], par érosion ou abrasion corrosion [271] , etc. ou oxydation à chaud (corrosion sèche). En laboratoire, la technique est généralement couplée avec d'autres méthodes plus « classiques » : électrochimiques par exemple en corrosion humide, ou thermogravimétriques en corrosion sèche.

Néanmoins, d'autres processus électrochimiques induisent des changements à l'interface solide - liquide et produisent des déformations mécaniques discernables par EA. Par exemple, la technique d'EA a été utilisée pour suivre et approfondir la compréhension des différents processus physico-chimiques mis en jeu lors de l'anodisation plasma de métaux (dégagement gazeux, croissance et relaxation des oxydes, micro-décharges) [272], de la phosphatation du magnésium, du comportement de l'aluminium en milieu alcalin concentré [273] et l'effet d'inhibiteurs non toxiques sur la corrosion de l'acier en milieu chlorure.

III. Les mesures électrochimiques

1- Dispositifs expérimentaux

Les tests électrochimiques ont été effectués sur un système d'enregistrement automatique multicanaux de type Mac Pile (Biologic S.A., Claix, France) piloté par un ordinateur Macintosh. Les tests au laboratoire sont effectués en configuration lithium métallique ce qui nous permet de connaître directement le potentiel du matériau (le couple redox Li^+/Li^0 servant de référence). Les mesures d'impédance ont été effectuées sur un système d'enregistrement automatique multicanaux de type VSP (Biologic S.A., Claix, France) piloté par un logiciel EC-lab® qui permet de coupler différentes techniques électrochimiques.

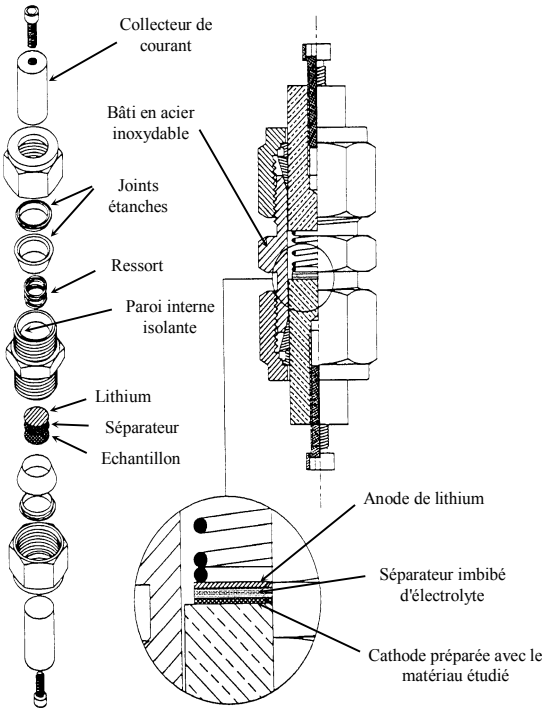


Figure 1: Schéma d'une cellule électrochimique expérimentale de type Swagelok™ (schéma de B. Gérand)

Les cellules électrochimiques utilisées pour la conception de batterie à électrolyte liquide sont de type Swagelok™ (figure 1) [274]. L'assemblage de ces cellules est réalisé en boîte à gants sous atmosphère protectrice d'argon. Une fois scellées, ces cellules présentent l'avantage d'être parfaitement étanches et donc utilisables en dehors de la boîte à gants.

L'électrode négative est constituée d'un disque de lithium métallique (Aldrich, 99,9 %) de 6 mm de diamètre et 0,8 mm d'épaisseur. Le séparateur est constitué de trois couches de papier en fibre de verre (Whatman®), de 7 mm de diamètre, imbibé d'électrolyte : $LiPF_6$ à 1 $mol.l^{-1}$ dans un mélange de solvants EC/DMC (carbonate d'éthylène et carbonate de diméthyle).

Dans ce dispositif, le matériau étudié constitue l'électrode de travail et joue le rôle d'électrode positive puisque son potentiel de fonctionnement est plus élevé que celui du lithium. L'électrode positive est constituée d'un mélange obtenu par broyage de 85 % en masse du matériau actif, de 15 % de carbone Super P. La quantité de matériau introduite dans une électrode est de l'ordre de 5-8 mg.

Le matériau étant utilisé comme électrode positive de la batterie, la réaction du lithium avec ce matériau (la réduction) constitue l'étape de décharge de la batterie et l'extraction du lithium du matériau (l'oxydation) la charge de la batterie.

2- Nature des tests électrochimiques

2.1- Le mode galvanostatique

Le mode galvanostatique consiste à imposer un courant constant d'intensité I et à suivre l'évolution du potentiel V aux bornes de la batterie au cours du temps t. La mesure se fait en mode dynamique, c'est-à-dire que l'on ne laisse pas le temps au matériau d'électrode de revenir à l'équilibre thermodynamique.

Un courant de réduction, de valeur négative par convention, est imposé à la batterie jusqu'à ce que la différence de potentiel aux bornes de la batterie atteigne une valeur limite minimale fixée V_{min}. Ensuite, le courant est inversé jusqu'à la valeur limite maximale fixée V_{max} de la différence de potentiel.

Il est intéressant d'analyser à un processus électrochimique par la variation de la différence de potentiel (ou potentiel mesuré par rapport à l'électrode de Li métal) en fonction de la quantité de lithium x ayant réagi par mole de matériau actif ou en fonction de la capacité Q. En effet, si une solution solide se forme lors de la réaction du lithium, le système reste monophasé et l'on observe une décroissance continue du potentiel. Au

contraire, s'il y a formation de phases intermédiaires ou de composés définis (système biphasé ou multiphasé), le potentiel d'équilibre doit rester constant tout au long du processus, on observe alors un plateau.

D'après la loi de Faraday, la quantité d'électricité Q (Ah) qui traverse l'électrolyte est donnée par la relation :

$$Q = \int_0^t I(t).dt = I.t \text{ en mode galvanostatique}$$

où I est le courant (A) et t le temps de réaction (s).

Dans le cas où le lithium réagit sous forme d'ion, il libère un électron ($Li \rightarrow Li^+ + e^-$). Pour une mole de Li, la charge correspond à un Faraday (1 F = 96487 $C.mol^{-1}$ = 96487 $A.s.mol^{-1}$ = 26,8 $Ah.mol^{-1}$). On peut alors exprimer la quantité de charges par mole de lithium ayant réagi (Q/n) avec la relation :

$$x.F = \frac{Q}{n} = \frac{I.t}{\frac{m}{M}} = \frac{I.t.M}{m} \text{ donc } x = \frac{I.t.M}{26,8.m}$$

où x est le nombre de mole de lithium ayant réagi pour une mole de matériau actif, t le temps (h), M la masse molaire du matériau actif ($g.mol^{-1}$) et m la masse du matériau actif (g).

La capacité spécifique C du matériau étudié ($mAh.g^{-1}$) peut alors s'écrire en fonction du nombre de mole de lithium ayant réagi pour une mole de matériau actif x :

$$C = \frac{Q}{m} = \frac{26,8.x}{M} * 1000$$

2.2- Le mode potentiodynamique

Le principe de ce mode est de balayer une plage de potentiel (V_{max}-V_{min}) par des sauts successifs de potentiel ΔV et d'enregistrer, en fonction du temps et pour chaque pas, le courant jusqu'à une valeur minimale $|I_{min}|$ prédéfinie [275]. Le potentiel est incrémenté de + ΔV (ou – ΔV) quand $|I| = |I_{min}|$ et ceci jusqu'à la limite de potentiel V_{max} ou V_{min}. Avant inversion du sens du balayage de potentiel, un temps de relaxation en circuit ouvert peut alors être imposé au système afin de déterminer son potentiel d'équilibre thermodynamique.

Ainsi, à chaque fin de balayage et avant la mise en circuit ouvert, les valeurs du potentiel atteintes et de la charge Q qui s'est propagée dans le système, sont proches de

celles qui auraient été obtenues à courant $|I_{min}|$. Si les données sont enregistrées pour des états très proches de l'équilibre thermodynamique (effectivement obtenu pour $|I_{min}| = 0$) le gain de temps généré par cette technique est considérable dans la mesure où pour chaque pas de potentiel le courant est élevé au début puis décroît jusqu'à $|I_{min}|$. De plus, pour les zones de potentiel où aucune activité électrochimique n'est décelable, le balayage est rapide. La vitesse de balayage peut aussi être accélérée en imposant une durée maximale par pas de potentiel. Mais alors, la consigne de courant $|I_{min}|$ n'est pas nécessairement atteinte avant qu'un nouvel incrément de potentiel ne soit imposé au système et le domaine de potentiel n'est pas exploré avec le même degré de proximité de l'équilibre thermodynamique.

Cet aspect cinétique du mode potentiodynamique a été très largement développé et expérimenté par Y. Chabre [276].

Lors d'un processus d'insertion monophasé, la cinétique de l'insertion est contrôlée par la diffusion des ions dans la matrice hôte. Pour des temps courts (diffusion semi-infinie), la dépendance temporelle du courant suivra une loi de Fick en $t^{-1/2}$ [277]. En conséquence, tant que le système est une solution solide en l'absence d'interactions ions-ions et à condition que l'on reparte de l'équilibre thermodynamique à chaque pas de potentiel, les courbes i = f(t) ou chronoampérogrammes, seront uniformes. De plus, l'ampleur des fluctuations étant maximale et symétrique pour E = E°, la valeur absolue de la moyenne des courants mesurés sur un pas de potentiel augmentera pour un balayage se rapprochant de E° puis diminuera à l'identique jusqu'à la fin de la réaction. Les chronoampérogrammes seront donc constitués de courbes homothétiques (figure 2).

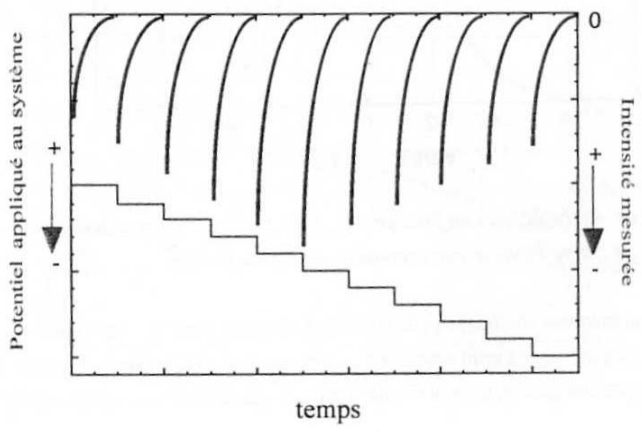


Figure 2 : Chronoampérogrammes obtenus lors d'un processus d'insertion en solution solide

Pour un système biphasé, la réponse à un pas de potentiel peut être calculée analytiquement pour un échantillon infini mais pas pour un échantillon fini [278]. Le système étudié est schématisé sur la figure 3 pour une transformation de phase du premier ordre $\alpha \rightarrow \beta$. Dans le circuit équivalent, en supposant que les conductivités électroniques dans les phases α et β n'ont pas d'effet limitant, il faut prendre en compte l'impédance de l'électrolyte Z_e, l'impédance de transfert à l'interface électrolyte-électrode Z_t et les impédances Z_α^D et Z_β^D qui représentent la diffusion des ions dans les phases α et β. La résistance au déplacement de l'interface α/β est représentée par l'impédance $Z_{\alpha\beta}$. Deux cas sont alors envisageables selon que l'étape limitante est la cinétique de la transformation de phase ($Z_{\alpha\beta} >> Z_\alpha^D$, Z_β^D) ou la diffusion des ions dans chacune des deux phases (Z_α^D, $Z_\beta^D >>$ $Z_{\alpha\beta}$).

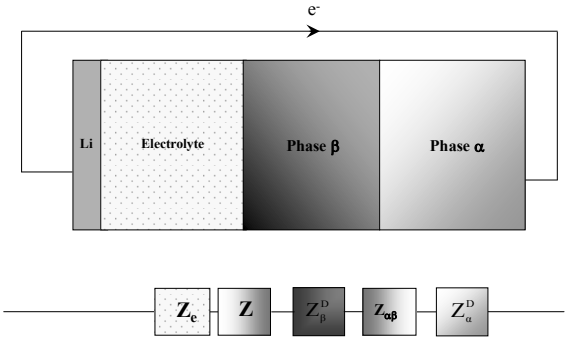


Figure 3 : Schéma du système étudié pour une transformation de phase du premier ordre $\alpha \rightarrow \beta$

Dans le premier cas, le courant mesuré est tel que :

$$I = \mu_i . S^{\alpha\beta} . (E - E^0)$$

où μ_i est la mobilité des porteurs de charge, $S^{\alpha\beta}$ est l'aire de l'interface α/β tandis que $E–E^0$ négatif (positif) en réduction (oxydation) représente la force motrice de la réaction (E étant le potentiel appliqué au système et E° le potentiel caractéristique de la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$). Après un fort courant initial de nature capacitive, lié à des phénomènes de double couche, le courant mesuré est constant pour une marche de potentiel (E-E°) donnée. Si le potentiel est maintenu pendant toute la durée de la transition de phase, dès que celle-ci s'achèvera le courant diminuera brutalement. L'allure du chronoampérogramme correspondant est représentée (figure 4).

En admettant, pour simplifier, qu'aucune insertion-désinsertion n'intervienne pour les marches de potentiel précédent (E_1) et succédant (E_2) cette transformation (courant nul), le pic de capacité incrémentale $\Delta Q/\Delta E = f(E)$ correspondant est alors formé de trois points successifs (figure 4b).

Dans le cas où le potentiel est incrémenté avant la fin de la transition de phase, tant que celle-ci s'effectue, le courant mesuré est également constant pour chaque saut de potentiel. Cependant, comme indiqué par l'équation précédente, sa valeur dépendra linéairement de la différence entre le potentiel appliqué (E) et le potentiel d'équilibre des deux phases (E^0). L'allure des chronoampérogrammes correspondants est schématisée figure 5.

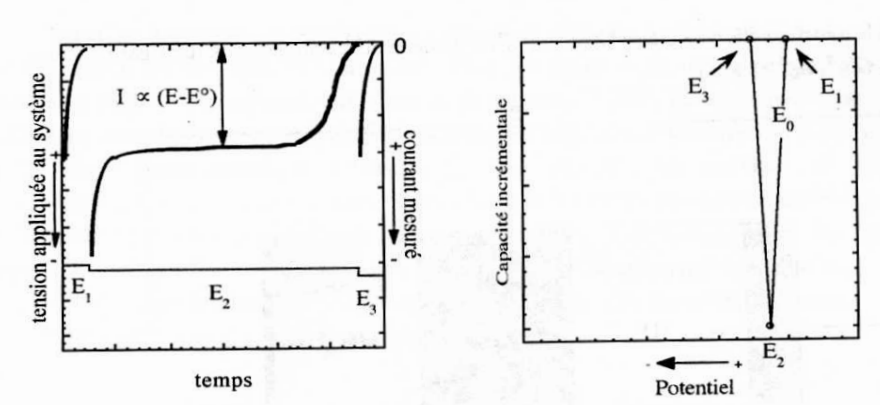


Figure 4 : a) Chronoampérogramme obtenu lors d'un processus d'intercalation biphasé (avec μ_i et $S^{\alpha\beta}$ constants lorsque le potentiel initiant la transformation de phase E_2 est maintenu pendant toute la durée de la réaction) et b) pic de capacité incrémentale, $\Delta Q/\Delta E = f(E)$ correspondant à ce balayage de potentiel

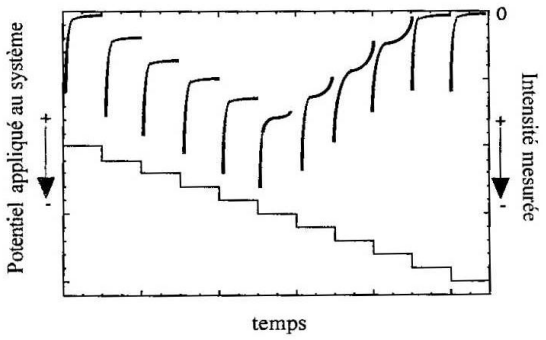


Figure 5 : Chronoampérogramme obtenu lors d'un processus d'intercalation biphasé (avec μ_i et $S^{\alpha\beta}$ constants) lorsque le potentiel est incrémenté avant la fin de la transition de phase)

La forme du pic $\Delta Q/\Delta E = f(E)$ des capacités incrémentales calculées pour chacun des paliers de potentiel est donc asymétrique, et présente une variation initiale linéaire dont

l'intersection avec l'axe des potentiels à capacité incrémentale nulle, donne le potentiel caractéristique de la transition de phase (E^0). Pour une vitesse de balayage de plus en plus rapide, la réaction va "s'étaler" sur la plage de potentiel. La pente initiale sera donc de plus en plus faible (figure 6).

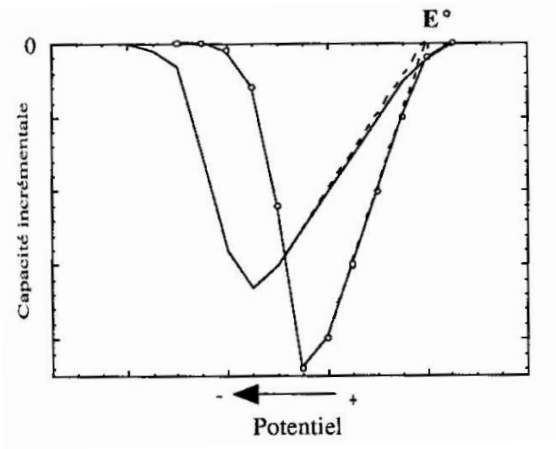


Figure 6 : Pics de capacité incrémentale, $\Delta Q/\Delta E = f(E)$, obtenus lorsque le potentiel est incrémenté avant la fin de la transition de phase (-o-) et pour un balayage de potentiel plus rapide

Dans le cas où $Z_{\alpha\beta}$ << $Z_{\alpha}^{D}, Z_{\beta}^{D}$, la cinétique est contrôlée par la diffusion des ions soit dans la phase β, soit dans la phase α. L'allure des premiers chronoampérogrammes est donc analogue à celle rencontrée dans le cas d'une réaction en phase unique. Cependant, comme pour les processus biphasés précédemment décris, la décroissance du courant est contrôlée par D_α et D_β selon le sens de traversée de la transformation (figure 7).

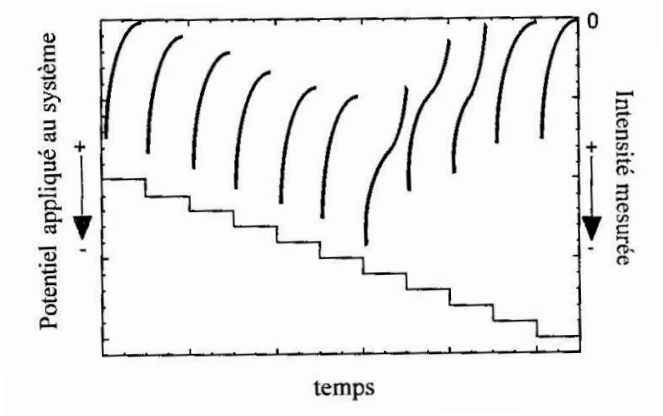


Figure 7 : Chronoampérogrammes obtenus lors d'un processus d'intercalation biphasé (avec μ_i et $S^{\alpha\beta}$ constants) lorsque la cinétique est contrôlée par la diffusion des ions. Le potentiel est incrémenté avant la fin de la transition de phase

En conclusion, le mode potentiodynamique permet de déterminer avec une grande précision et relativement rapidement, les propriétés thermodynamiques et cinétiques d'un système redox, et cela conjointement, par une seule technique expérimentale.

IV. La diffraction des rayons X (DRX)

1- Généralités

La diffraction des rayons X est basée sur les rayonnements émis ou absorbés par la matière, elle se ramène donc à des mesures de longueur d'onde et d'intensités. Les diffractogrammes ainsi obtenus dépendent des électrons qui entourent les noyaux atomiques. L'utilisation des méthodes de rayon X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux [279-281].

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

En radiocristallographie la longueur d'onde des rayons X utilisée est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (0,5 à 2,5 Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de **diffraction X**. Ce phénomène a été découvert par Max von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées "pics de diffraction", peuvent être déterminées par la **loi de Bragg** :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

d: distance interatomique (distance entre deux plans cristallographique).

θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

n = ordre de réflexion (nombre entier)

λ = longueur d'onde des rayons X

Chaque pic de diffraction a une position 2θ qui correspond à un plan cristallographique, lequel peut être repéré par les indices de Miller hkl.

2- *Dispositifs expérimentaux*

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) appelée anticathode, dans une enceinte sous vide. Le faisceau passe successivement par un filtre de nickel, afin d'éliminer la raie K_β sans modifier la raie K_α($\lambda_{K\alpha}$ = 1,5418 Å), et généralement par un monochromateur pour supprimer les phénomènes de fluorescence et pour sélectionner une radiation de longueur d'onde particulière ($K_{\alpha 1}$ exemptée de $K_{\alpha 2}$).

Le faisceau de rayons X filtré converge alors sur l'échantillon, qui dans notre étude, se présente sous forme de poudre finement broyée. Le compteur et l'échantillon sont en rotation autour de l'axe du goniomètre. Lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ, le compteur effectue une rotation de 2θ (figure 1).

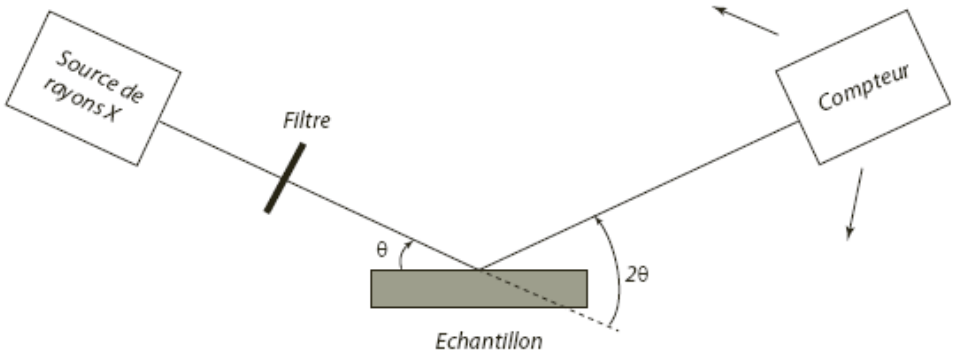


Figure 1 : Schéma d'un diffractomètre sur poudre

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés grâce à un appareil Philips X'Pert MPD équipé d'un détecteur X'celerator et d'un filtre de nickel et utilisant la raie $K_{\square}$ du cuivre.

3- *Exploitation des diffractogrammes*

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre nous renseigne sur le groupe d'espace et les paramètres de maille des matériaux cristallisés. Pour chaque composé, le diagramme de diffraction est superposé avec le diagramme de référence dans la base de données à l'aide du programme X'Pert High Score [282], à partir des analyses

cristallographiques des composés faites dans la première partie du Chapitre II. L'affinement des positions des raies de diffraction, grâce au programme Full Prof, permet de déterminer les paramètres de maille et le type structural de chaque composé étudié.

Les poudres cristallisées se présentent sous formes de particules composées par l'agglomération de cristallites plus petites (figure 2). L'évaluation de la taille de ces cristallites (domaines cohérents) est possible grâce à l'exploitation du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre.

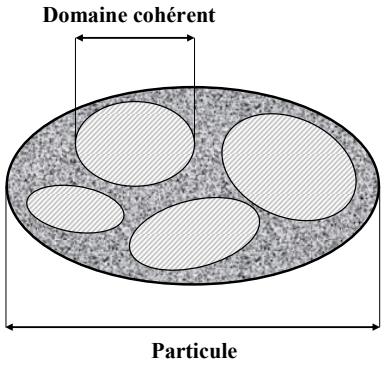


Figure 2 : Particule formée par l'amas de cristallites

L'évaluation de la taille des domaines cohérents a été réalisée grâce au programme d'affinement de profil de raies de diffraction Xfit. Dans cette approche, les profils de raies sont affinés à l'aide de lorentziennes déconvoluées des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Pour chaque raie, on obtient un jeu de paramètres : position θ, aire A et largeur de raie à mi-hauteur Δθ qui servent à la détermination de la taille des domaines cohérents de diffraction β. La taille des domaines cohérents est donnée par la relation de Scherrer :

$$\Delta\theta = \frac{180.\lambda_{K\alpha}}{\pi.\beta.\cos\theta}$$

V. La microscopie électronique

1- *La microscopie électronique à balayage (MEB)*

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules.

La figure 1 montre le schéma de principe d'un MEB : un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

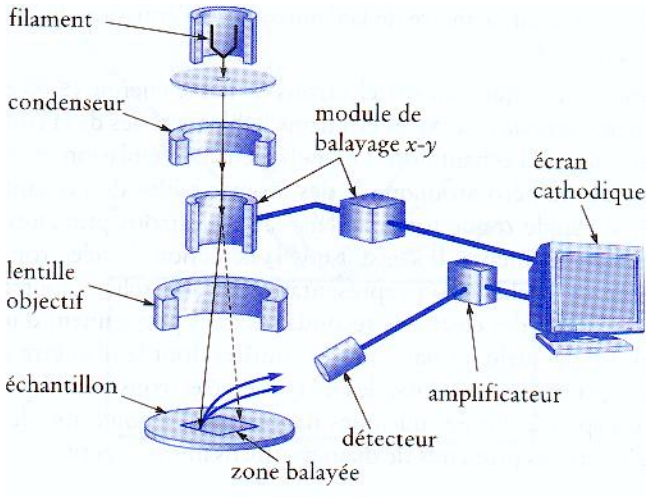


Figure 1 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [283]

Le faisceau d'électrons est produit par un canon à électrons (filament), qui joue le rôle de source, et réduit par des lentilles électroniques, le but étant d'avoir un faisceau d'électrons le plus fin possible pour avoir une image avec la meilleure résolution possible. Des bobines, disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés, permettent de soumettre le faisceau à un

balayage du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques, et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique. La colonne doit être sous vide pour éviter d'éventuels chocs entre les molécules d'air et les électrons, pouvant empêcher l'accès à l'échantillon.

Avec un MEB, on obtient des images de différents contrastes en fonction du détecteur sélectionné :

- ✓ **des images topographiques** en utilisant un détecteur d'électrons secondaires ;
- ✓ **un contraste chimique** en utilisant un détecteur rétrodiffusé.

Le pouvoir de résolution d'un MEB dépend de la taille de la zone d'où provient le signal utilisé pour former l'image au niveau de la poire d'interaction : environ 1 à 4 µm avec les électrons rétrodiffusés et les rayons X ; 5 nm avec les électrons secondaires, ce qui permet d'atteindre des grossissements utiles de 50000 X. La profondeur de champ d'un MEB est environ 100 fois supérieure à celle d'un microscope optique (500 µm à 100 X et 30 µm à 2000 X), ce qui permet d'observer des surfaces présentant des reliefs, telles que des surfaces de rupture.

VI. La spectrométrie Mössbauer

1- Principe

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'étude des transitions nucléaires basée sur l'émission et l'absorption sans recul d'un rayonnement gamma. Les rayons sont produits par des noyaux métastables qui passent d'un état excité à l'état fondamental. Ceux-ci peuvent être absorbés par des noyaux du même isotope se trouvant à un état énergétique plus bas, grâce au phénomène de résonance. Cependant dans le domaine du nucléaire, l'observation de ce phénomène est rendue difficile pour deux raisons principales : le phénomène de recul et la faible largeur d'émission et d'absorption.

1.1- Le phénomène de recul

Les énergies mises en jeu (10 à 150 keV) sont très élevées et induisent un phénomène de recul. En effet, le photon considéré comme un "boulet de canon" provoque un effet de recul sur le noyau qui l'émet et sur celui qui l'absorbe.

Après l'émission, le noyau, d'énergie nucléaire E_1 telle que $E_2 - E_1 = E_0$, recule avec une vitesse v et le photon emporte une énergie E (figure 1).

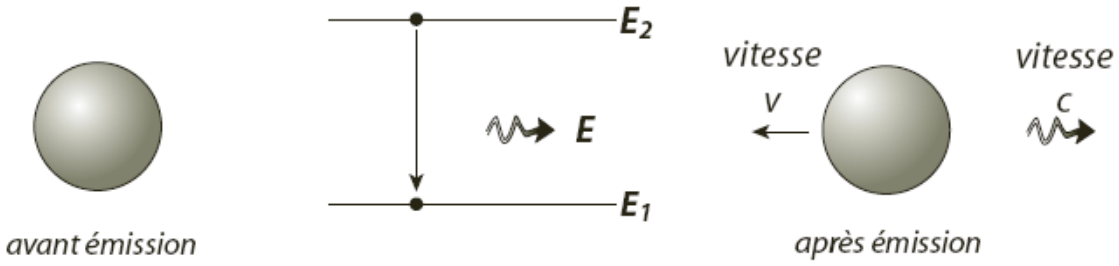


Figure 1 : Effet de recul sur le noyau lors de la transition $E_2 \rightarrow E_1$ [284]

La conservation de la quantité de mouvement s'écrit :

$$0 = -Mv + \frac{E}{c} \text{ d'où } v = \frac{E}{Mc}$$

M : masse du noyau

v : vitesse de recul

E : Energie du photon

c : célérité de la lumière dans le vide

Le noyau possède alors l'énergie cinétique de recul :

$$E_r = \frac{E^2}{2Mc^2}$$

Et la conservation de l'énergie s'écrit :

$$E_2 = E_1 + E_r + E \text{ d'où } E = (E_2 - E_1) - E_r = E_0 - E_r$$

L'énergie du photon se trouve ainsi diminuée de la valeur de l'énergie de recul par rapport à l'énergie de la transition E_0 prévue au départ.

1.2- Les largeurs de raies

Selon le principe d'incertitude de Heisenberg : $\Delta E.\Delta t \approx \hbar$, l'émission d'une onde électromagnétique à partir d'un état excité de durée de vie τ est caractérisée par une distribution spectrale de largeur $\Delta E \approx \hbar/\tau$. Les largeurs des raies observées dans le domaine nucléaire sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-17} eV, celles-ci sont très inférieures aux énergies de recul (10^{-3} à 10^{-1} eV). La comparaison entre ces valeurs montre que le phénomène de recul peut supprimer toute probabilité de recouvrement des raies d'émission et d'absorption et donc de résonnance (figure 2).

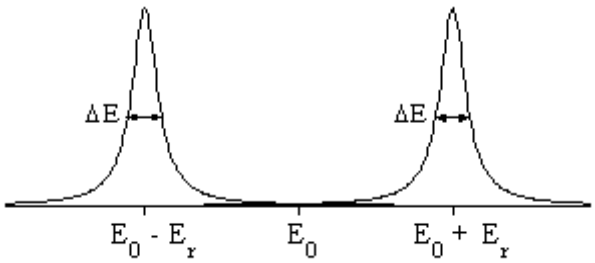


Figure 2 : Energies d'émission et d'absorption comparé&es à l'énergie de transition E_0

Lors de ses expériences, R.L. Mössbauer constata un phénomène de résonance qui pourrait compenser le phénomène de recul [285, 286]. Ce phénomène s'explique par le fait que dans un solide, le noyau émetteur ou absorbeur est lié à ses voisins, ses mouvements ne sont donc pas indépendants de ces derniers et l'énergie de recul va provoquer une vibration de l'ensemble du réseau et conduire à l'excitation des phonons. La quantification des phonons implique qu'il y a une probabilité non nulle qu'un noyau ne subisse pas de recul et

effectue une transition. Cette probabilité *f*, appelée **facteur de Lamb-Mössbauer**, peut s'exprimer par :

$$f = \exp(-k^2 \langle X^2 \rangle)$$

où k est le vecteur d'onde du photon et $\langle X^2 \rangle$ le déplacement quadratique moyen dans la direction de propagation du photon. Comme le déplacement quadratique moyen décroît avec la température, le facteur de Lamb-Mössbauer augmente lorsque la température diminue.

2- Dispositifs expérimentaux

2.1- Appareillage

La réalisation d'une expérience de spectrométrie Mössbauer nécessite comme éléments principaux une source de rayonnement, un dispositif de modulation de l'énergie, un absorbeur, un dispositif de comptage et un système de stockage de données (figure 3).

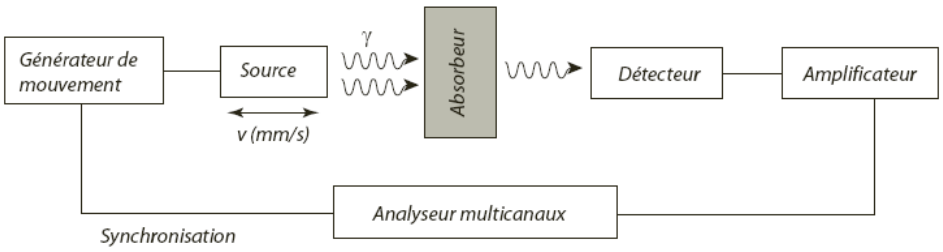


Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie Mössbauer en mode transmission

Les sources sont monochromatiques et caractérisées par des raies d'émission très fines, avec un rapport largeur/énergie de la transition de l'ordre de 10^{-13}, constituant la grande sélectivité et l'intérêt de la spectrométrie Mössbauer.

Le balayage d'énergie est réalisé par effet Doppler, en rapprochant ou en éloignant la source de l'échantillon absorbeur. L'énergie du rayonnement reçu par l'échantillon est donnée par :

$$E_{reçue} = E_{transition}\left(1 + \frac{v}{c}\right)$$

où v est la vitesse du déplacement relatif source-absorbeur et c la célérité de la lumière dans le vide. L'énergie perçue par l'échantillon est donc directement reliée à la vitesse de la

source. C'est pourquoi les spectres Mössbauer sont gradués habituellement en vitesse et non en énergie ou en longueur d'onde. Etant donnée l'extrême finesse des raies d'émission, ainsi que des phénomènes observés, un déplacement de quelques millimètres par seconde est suffisant en pratique. Ceci correspond à une variation d'énergie de l'ordre de 10^{-8} eV.

Le détecteur transforme les photons et impulsions électriques qui sont ensuite amplifiées. Un analyseur multicanaux synchronisé avec les mouvements de la source compte alors les photons et les classe selon leur énergie.

Le profil de vitesse utilisé est linéaire et la fréquence des oscillations est de l'ordre de 5 à 10 Hz. Le spectre est enregistré deux fois au cours d'un aller-retour de la source. Lors du traitement, il doit être "plié", ce qui améliore le rapport signal/bruit.

2.2- Les isotopes et les sources

De nombreux isotopes peuvent être étudiés mais selon leur abondance naturelle et la durée de vie du parent radioactif, certaines sources sont plus difficiles à obtenir et à conserver. Selon la fig. D.4, Fe et Sn sont les isotopes les plus étudiés.

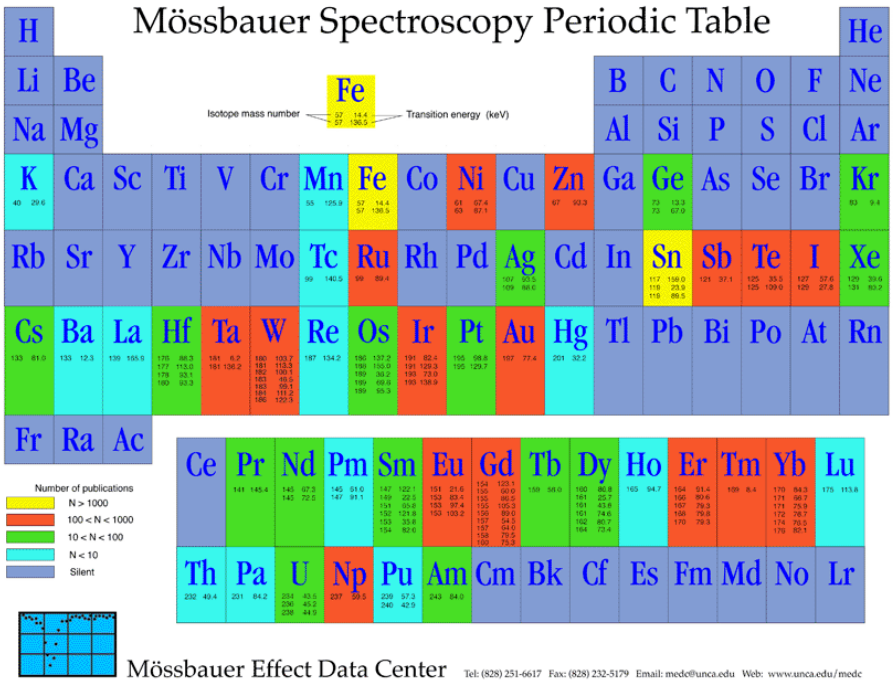


Figure 4 : Tableau périodique représentant en couleur (jaune, rouge et vert) les principaux éléments étudiés en spectrométrie Mössbauer [287]

Dans ce travail, des matériaux contenant l'isotope ^{57}Fe ont été étudiés.

Le parent radioactif du ^{57}Fe est le ^{57}Co ($t_{1/2}$ = 270 jours), qui produit le noyau émetteur dans l'état excité I = 5/2 par capture d'un électron de sa couche K selon la réaction :

$$^{57}_{27}\mathrm{Co} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \rightarrow {}^{57}_{26}\mathrm{Fe} + \gamma$$

La radiation utilisée ensuite (14,4 keV) correspond à la transition 3/2 → 1/2 (fig. D.5). Le ^{57}Co est dispersé dans une matrice métallique (Rh par exemple) pour satisfaire aux conditions citées précédemment. Le tableau I regroupe les caractéristiques nucléaires du ^{57}Fe.

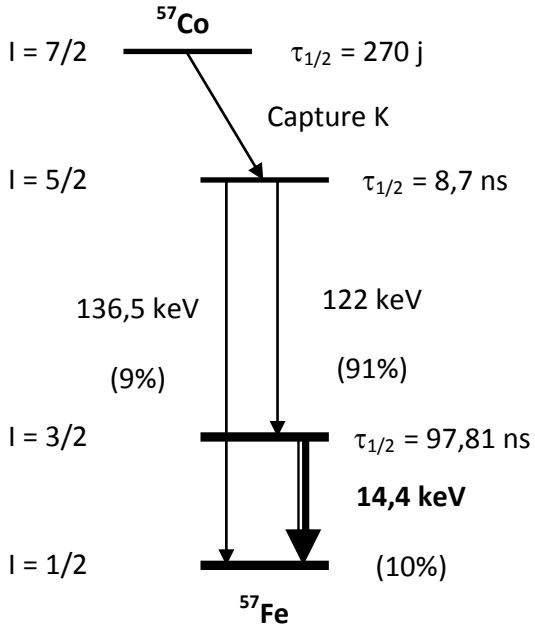


Figure 5 : Source Mössbauer ^{57}Fe et émission à 14,4 keV obtenue à partir du ^{57}Co [288]

Isotope	**^{57}Fe**
Abondance naturelle (%)	2,19
E_{γ} (keV)	14,4
$t_{1/2}$ excité (ns)	97,81
Spin état fondamental	+1/2
Spin état excité	+3/2
Largeur à mi-hauteur (mm/s)	0,194
Section efficace (cm^2)	$2{,}57.10^{-18}$
Parent radioactif	^{57}Co
$t_{1/2}$ parent	270 j

Tableau 1 : Caractéristiques nucléaires du ^{57}Fe [289]

3- Les paramètres hyperfins

L'excitation γ implique des transitions entre deux niveaux d'énergies différentes : l'état fondamental et l'état excité. La complexité du spectre est gouvernée par les états de spin du noyau étudié et par la présence ou l'absence de champ électrique ou magnétique.

Les différents paramètres hyperfins sont :

– le déplacement isomérique δ

– l'éclatement quadripolaire Δ

– les interactions magnétiques ΔE_m

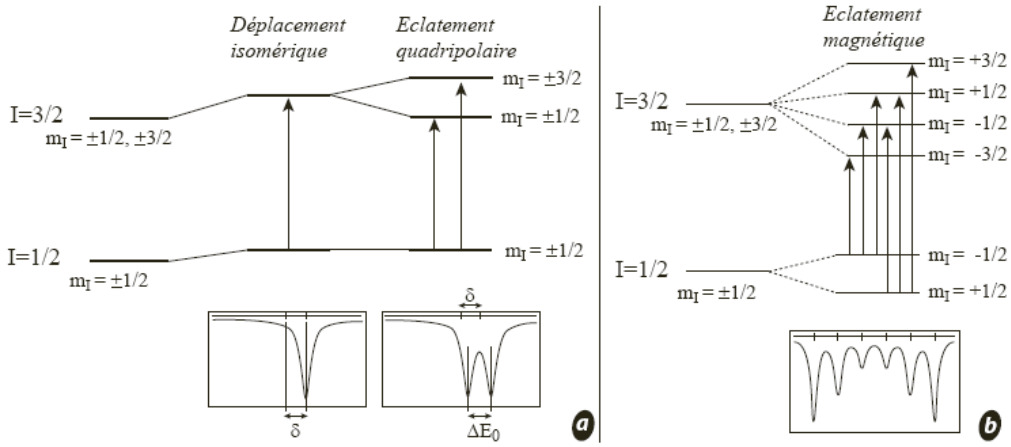


Figure 6 : Influence de l'interaction électrique (a) et magnétique (b) sur les niveaux d'énergie nucléaires dans le cas d'une transition 1/2 → 3/2. Spectres Mössbauer correspondants

Dans la plupart des cas, le spectre Mössbauer obtenu sera le résultat des trois interactions décrites (figure 6) : déplacement isomérique, éclatement quadripolaire et éclatement magnétique.

3.1- Le déplacement isomérique

L'interaction des électrons entre le noyau et les charges affecte les niveaux d'énergie nucléaires. On obtient ainsi un décalage d'énergie dû à l'effet de taille du noyau (différents rayons dans l'état fondamental et excité), proportionnel à la densité électronique au noyau et au carré du rayon du noyau.

Le déplacement isomérique mesure le décalage d'énergie de la transition entre la source et l'absorbeur :

$$\delta = \frac{1}{6\varepsilon_0} Ze^2 \Delta \langle R^2 \rangle \{|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2\}$$

ε_0 **:** permittivité diélectrique du vide

Z **:** numéro atomique du noyau

e **:** charge élémentaire

$\Delta \langle R^2 \rangle$ **:** variation du rayon quadratique moyen du noyau entre l'état fondamental et l'état excité ($\approx -4.10^{-2}$ fm^2 pour ^{57}Fe [290])

$|\Psi_a(0)|^2$, $|\Psi_s(0)|^2$ **:** densités électroniques au noyau absorbeur et au noyau source

Le déplacement isomérique δ est donc le produit d'un facteur nucléaire ne dépendant que du type de noyau étudié et d'un facteur électronique dépendant de l'environnement du noyau. Pour un noyau donné, ce paramètre traduit la différence de densité électronique entre l'absorbeur et la source. Il est exprimé en vitesse (mm/s) par rapport à une référence (α-Fe pour Fe)

Le déplacement isomérique est très fortement lié à la structure électronique de la couche de valence, c'est-à-dire aux états d'oxydation, de spin, et aux liaisons chimiques. Ce sont principalement les électrons s qui sont à l'origine du déplacement isomérique, car leur probabilité de présence au noyau est non nulle. La variation de la densité des électrons s au noyau peut avoir plusieurs origines :

- **directes :** par le changement de la population des électrons s dans la couche de valence ;
- **indirectes :** via l'effet d'écran que peuvent exercer les électrons de valence de moment angulaire non nul (électrons de type p, d, f) sur les électrons s. Une augmentation (diminution) de la densité de ce type d'électrons entraînera une plus faible (forte) attraction noyau-électrons s ;
- **par effet de covalence :** pour un état d'oxydation donné, le déplacement isomérique dépend de la nature et de l'électronégativité des ligands. Une diminution de cette dernière entraîne une diminution du caractère ionique de la liaison et donc une augmentation de la population de la couche de valence.

3.2- L'éclatement quadripolaire

L'effet quadripolaire résulte de l'existence d'un moment quadripolaire non nul pour les noyaux ayant un spin nucléaire I > 1/2, pour lesquels la distribution de charge nucléaire est de symétrie non sphérique. Ce paramètre est donc une source d'informations concernant l'environnement du noyau, les liaisons avec les atomes voisins et l'état d'oxydation.

L'interaction de ce moment quadripolaire avec un gradient de champ électrique créé par les charges environnantes peut s'écrire de la façon suivante :

$$\Delta = \frac{1}{4} Qe \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

I, m_I : spin nucléaire et nombre quantique magnétique

Q : moment quadripolaire nucléaire

V : potentiel créé par les charges environnantes

η : paramètre d'asymétrie défini par la relation :

$\eta = \frac{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0}{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0}$ (pour un gradient de champ électrique axial, η = 0)

Cette interaction a pour effet de lever partiellement la dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire $|I, m_I\rangle$. Dans le cas d'une transition 1/2 → 3/2, le niveau excité éclate en deux sous-niveaux $|3/2, \pm 1/2\rangle$ et $|3/2, \pm 3/2\rangle$ (figure 4a)

Etant donné les règles de sélection de la transition nucléaire : $\Delta m_I = 0, \pm 1$, il apparaît deux transitions d'énergies différentes, et il y a dédoublement de la raie observée dans le spectre Mössbauer. Les intensités relatives des deux composantes dépendent de l'orientation du gradient de champ par rapport au rayonnement γ.

Plusieurs contributions sont à l'origine du gradient de champ électrique, parmi lesquelles :

- **la répartition anisotrope des ligands dans la sphère de coordination.** Si la répartition des ligands autour du noyau n'est pas de symétrie cubique, il en résulte un gradient de champ électrique ;

- **la répartition anisotrope des électrons dans les orbitales moléculaires autour du noyau.** Cet effet peut être dû à une population inégale des niveaux électroniques à cause d'une levée de dégénérescence par le champ cristallin. Il peut être également dû à une population inégale des orbitales moléculaires lors de liaisons avec des ligands d'électronégativités différentes.

3.3- L'interaction magnétique

L'interaction magnétique, ou effet Zeeman nucléaire, résulte du couplage entre le moment magnétique du noyau $\vec{\mu}$ et un champ magnétique $\vec{B}$ appliqué au noyau, pouvant être externe, ou interne dans le cas de composés ferromagnétiques.

L'énergie d'interaction magnétique s'écrit :

$$\Delta E_m = -\vec{\mu}.\vec{B} \text{ où } \vec{\mu} = g.\mu_n.\vec{I}$$

g : rapport gyromagnétique (dépendant du niveau d'énergie)

μ_n : magnéton de Bohr nucléaire

$\vec{I}$: spin nucléaire

Si l'on choisit $\vec{B}$ selon l'axe z, l'hamiltonien de cette interaction s'écrit :

$$H_m = -\mu_z.B = -g.\mu_n.B.I_z$$

On en déduit l'expression de l'énergie d'interaction :

$$\Delta E_m = -g.\mu_n.B.m_I$$

La dégénérescence des niveaux nucléaires est alors totalement levée en 2I+1 sous-niveaux $|I, m_I\rangle$. Dans le cas d'une transition 1/2 → 3/2, les règles de sélection permettent six transitions dont les intensités relatives dépendent de l'orientation du champ magnétique par rapport au rayonnement γ. Pour un échantillon polycristallin, les intensités relatives sont 3,2,1,1,2,3 (figure 4b).

VII. Les mesures magnétiques

1- Rappels sur le magnétisme

Le magnétisme est l'ensemble des phénomènes produits à partir d'une substance ou d'un corps soumis à un champ d'induction dû à un courant électrique ou un aimant orientant de manière plus ou moins sensible le mouvement des électrons des atomes. Cette orientation suivant les corps étant de type différent, on observe plusieurs comportements :

- ✓ **le diamagnétisme**, propriété de substances qui, soumises à un champ magnétique, prennent une aimantation proportionnelle au champ, mais de plus faible intensité et dirigée en sens inverse ;
- ✓ **le paramagnétisme**, propriété de corps ou de substances de s'aimanter faiblement dans le sens du champ magnétisant quand ils y sont placés ;
- ✓ **le ferromagnétisme**, propriété qu'ont certains corps de s'aimanter très fortement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, et pour certains (les aimants, matériaux magnétiques durs) de garder une aimantation importante même après la disparition du champ extérieur ;
- ✓ **l'antiferromagnétisme**, propriété de certaines substances magnétiques constituées de deux sous-réseaux où tous les moments magnétiques sont alignés spontanément dans deux directions opposées. Le système s'ordonne sans application de champ externe.
- ✓ **le ferrimagnétisme**, propriété de certaines substances magnétiques constituées de deux sous-réseaux dont les moments magnétiques respectifs sont différents et s'alignent dans des directions opposées. Sous l'effet d'un champ externe, une substance ferrimagnétique présente une aimantation spontanée.

Enfin, L. Néel a analysé un phénomène qu'il a nommé **superparamagnétisme** [291]. Lorsque la température est supérieure à une certaine température de blocage, un ensemble de particules ferromagnétiques monodomaines peuvent acquérir un moment magnétique plusieurs milliers de fois supérieur à celui d'un corps paramagnétique.

2- *Dispositif expérimental*

Les mesures magnétiques ont été réalisées au sein de l'institut Charles Gerhardt de Montpellier par David Zitoun (MC) de l'équipe "Agrégats, Interfaces, Matériaux pour l'Énergie" (UMR 5253). Le spectromètre est de type SQUID (SuperQUantum Interference Device) et permet d'obtenir des mesures jusqu'à 10^{-7} emu avec une précision de 10^{-8} emu. La température peut varier de 1,7 K (détente de joule de l'hélium liquide) à 400 K (résistance thermique). Le champ magnétique est imposé par une bobine supraconductrice qui permet d'atteindre un champ de 7 T. A champ faible, l'incertitude est inférieure à 0,01 mT. Le temps caractéristique de mesure est de l'ordre de la seconde, ces mesures sont donc statiques au regard du temps caractéristique de relaxation des nanoparticules.

Les échantillons sous forme de poudre (≈ 10 mg) sont préparés dans des gélules de gélatine insérées dans une paille dans le cas des phases synthétisées. Pour les échantillons sensibles à l'air (électrodes), la préparation a été effectuée en boîte à gants sous atmosphère d'argon. La gélule est scellée par un film adhésif de Kapton® pour éviter toute oxydation.

3- *Modélisation des courbes ZFC/FC* [292]

La procédure ZFC/FC consiste en deux étapes. Dans un premier temps, l'échantillon est refroidi sous champ nul, l'aimantation est mesurée à bas champ de 2 K à 300 K (ZFC : Zero Field Cooling), puis à nouveau de 300 K à 2 K (FC : Field Cooling). Cette procédure donne accès à la température de blocage du système (T_B, maximum de la ZFC en première approximation) et à la température de déviation entre la ZFC et la FC (T_D). La taille des nanoparticules des métaux de transition peut s'obtenir grâce à l'ajustement sur ces courbes expérimentales ZFC/FC d'un modèle de nanoparticules de Stoner-Wolfarth de volume *v* avec de possibles couplages dipolaires [293]. L'anisotropie effective (K_{eff}) est uniaxiale et le retournement synchrone. Le paramètre de relaxation (τ) entre les deux états accessibles s'exprime comme :

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{K_{eff}\ v}{k_B(T-\theta)}\right)$$

où $\tau_o \approx 10^{-9}$s et θ est la température de Weiss.

La distribution en taille induit une distribution des températures de blocage. L'aimantation à bas champ est alors la somme des moments des nanoparticules dans l'état bloqué et dans l'état superparamagnétique selon :

$$m_{ZFC}(H,T) = \frac{M_S^2(T)H}{3V}\left[\frac{1}{k_B(T-\theta)}\int_0^{v_m(T)} v^2\,\mathrm{f}(v)\,\mathrm{d}v + \frac{1}{3K_{eff}}\int_{v_m(T)}^{\infty} v\,\mathrm{f}(v)\,\mathrm{d}v\right]$$

$$m_{FC}(H,T) = \frac{M_S^2(T)H}{3V}\left[\frac{1}{k_B(T-\theta)}\int_0^{v_m(T)} v^2\,\mathrm{f}(v)\,\mathrm{d}v + \frac{\ln(\tau_m/\tau_0)}{3K_{eff}}\int_{v_m(T)}^{\infty} v\,\mathrm{f}(v)\,\mathrm{d}v\right]$$

où $V = \int_0^{\infty} v\,\mathrm{f}(v)\,\mathrm{d}v$, f(v) est la détermination en volume des particules, M_S est l'aimantation spontanée, $v_m(T)$ le volume maximal pour lequel la particule est superparamagnétique. Pour un temps de mesure $\tau_m = \tau$, $v_m(T)$ est défini par :

$$v_m(T) = \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_o}\right)\frac{k_B(T-\theta)}{K_{eff}}$$

La température de Weiss est déduite de la courbe $M^{-1}(T)$. Les courbes ZFC/FC expérimentales sont alors modélisées par une distribution volumique lognormale (f(v)). Ce modèle comporte quatre paramètres : K_{eff}, $M_S(T)$, v_0 (diamètre moyen) et σ_0 (largeur de la distribution).

Thèse imprimée sur du papier PEFC (Pan European Forest Council)

Gestion Durable de la forêt

Matériaux d'insertion et/ou de conversion comme nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour batteries Li-ion.

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire, est consacré à l'étude de deux nouvelles familles d'électrode négative pour batteries Li-ion : les antimoniures de métaux de transition $Fe_{1-x}Ni_xSb_2$ (x= 0 ; 0.5 ; 1) et un oxyde de titane de type ramsdellite ($Li_2Ti_3O_7$) de formulation modifiée.
L'objectif de cette étude est d'identifier et de comprendre les mécanismes de réaction lors du cyclage de la batterie de ces deux familles de matériaux. Les propriétés physicochimiques de ces deux familles de composés sont très différentes, ce qui implique des comportements électrochimiques vis-à-vis du lithium et des domaines d'application également très différents.
Des techniques de caractérisation complémentaires (diffraction des rayons X, spectroscopie Mössbauer, diffraction des rayons en température….) ont permis de parfaitement décrire les phases de départ ainsi que les phases formées lors du cyclage. Les mécanismes de réactions électrochimiques mis en évidence sont soit de type « insertion » (solution solide dans les ramsdellites), de type biphasé formant des phases intermédiaires (réaction spinelle ↔ NaCl) parfois non décrites dans la littérature (Li_xNiSb_2, ou $Li_4Fe_{0.5}Sb_2$) ou de type « conversion » (Li_xNiSb_2 → $2Li_3Sb$ + Ni°). La réversibilité, la cinétique, la stabilité des intermédiaires de ces divers mécanismes conditionnent les performances de la batterie.

MOTS-CLES : Batteries Lithium-ion, Electrodes négatives, Spectroscopie Mössbauer, Performances et mécanismes, Titanates, Antimoniures, Nanomatériaux

Materials of insertion and/or conversion as new materials of negative electrode for Li-ion batteries.

The thesis work, presented in this manuscript, is devoted to the study of two new electrodes family used as negative electrode in Li-ion batteries : the antimonides transition metals $Fe_{1-x}Ni_xSb_2$ (x= 0 ; 0.5 ; 1) and an titanium oxide named ramsdellite ($Li_2Ti_3O_7$) which has a modification of the chemical formulation.
The aim of this study is to identify and understand the electrochemical mechanism during the cycling of the battery. Both properties of these two family are very different, that's why the electrochemical behavior and also the field of application are totally different too.
Several experimental and complementary techniques (X-Ray Diffraction; Mössbauer Spectroscopy, …) have been used in order to describe the starting materials and the phases obtained during the cycling. Electrochemical mechanisms obtained during the cycling are divided in two groups; first one the "insertion" mechanisms (solid solution inside ramsdellite materials), biphased type that formed intermediate phase (reaction spinel ↔ NaCl) never described in the literature (Li_xNiSb_2, or $Li_4Fe_{0.5}Sb_2$), the second one the "conversion" type (Li_xNiSb_2 → $2Li_3Sb$ + Ni°). Reversibility, kinetic and stability of the intermediate phase are primary to control the performance of the battery.

KEYWORDS : Lithium-ion battery, Negative electrode, Reaction mechanisms, Mössbauer spectroscopy, Nanomaterials, Titanates coumpounds, Antimonides compounds

DISCIPLINE : Chimie des matériaux

Université Montpellier II – Sciences et techniques du Languedoc
Institut Charles Gerhardt – Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME)
(UMR 5253 CNRS - UMII - ENSCM - UMI)
Place Eugène Bataillon, CC1502
34095 Montpellier cedex 5
France